



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis

presentada para obtener el Grado de Doctor en Ingeniería

PURIFICACIÓN CATALÍTICA DE 1-BUTENO: ESTUDIO CINÉTICO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA

Sergio Patricio Bressa

Directores

Dr. Guillermo Fernando Barreto

Ing. Osvaldo Miguel Martínez



$$v_5 = \frac{k_{5d} [1BE\bullet] [H\bullet] - k_{5i} [C_4H_9\bullet] [\bullet]}{[\bullet]_T + [\bullet]_T}$$

$$v_6 = \frac{k_{6d} [1BE\bullet] [H\bullet] - k_{6i} [C_4H_9\bullet] [\bullet]}{[\bullet]_T + [\bullet]_T}$$



INTRODUCCIÓN GENERAL	1
-----------------------------	----------

PARTE I

SIMULACIÓN DE UNA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO

Capítulo I. FUNDAMENTOS DEL MODELO DE LA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	13
<i>I.1. FLUIDODINÁMICA</i>	<i>14</i>
I.1.1 REGÍMENES DE FLUJO	14
I.1.2 CAÍDA DE PRESIÓN A TRAVÉS DEL LECHO CATALÍTICO	16
I.1.3 SATURACIÓN LÍQUIDA	16
I.1.4 CONTACTO LÍQUIDO-SÓLIDO	18
I.1.4.1 <i>Distribución de las Fases Fluidas en la Sección Transversal del Lecho</i>	19
I.1.4.2 <i>Eficiencia de Mojado</i>	19
I.1.5 ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR	20
I.1.6 MODELO DE FLUJO	20
<i>I.2. TRANSPORTE DE MATERIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGÍA</i>	<i>21</i>
I.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA EXTERNO	21
I.2.1.1 <i>Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película de Vapor</i>	22
I.2.1.2 <i>Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película Líquida</i>	22
I.2.1.3 <i>Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Sólido</i>	23
I.2.2 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFACES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO	23
I.2.3 PROCESOS DE TRANSFERENCIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA	24
<i>I.3. INFORMACIÓN CINÉTICA</i>	<i>24</i>
I.3.1 MODELO CINÉTICO	25
I.3.1.1 <i>Esquema Global de Reacciones</i>	25
I.3.1.2 <i>Expresiones Cinéticas</i>	26
I.3.2 EXPERIENCIAS DE HIDROGENACIÓN DE 1,3-BUTADIENO EN PRESENCIA DE 1-BUTENO	
EN FASE LÍQUIDA	27
I.3.2.1 <i>Parte Experimental</i>	27
I.3.2.2 <i>Resultados Experimentales</i>	28
I.3.2.3 <i>Análisis de Regresión de los Datos Experimentales</i>	29

I.3.3 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEADOS EN EL MODELO DEL REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	32
I.3.3.1 <i>Cálculo del Coeficiente Cinético de Hidrogenación del 1-Butino y de las Constantes de Adsorción del 1-Butino y del Hidrógeno</i>	32
I.3.3.2 <i>Conjunto de Parámetros Cinéticos Empleados en el Modelo del Reactor Industrial</i>	33
CONCLUSIONES	34
Capítulo II. MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR INDUSTRIAL	37
II.1. PLANTEO DEL MODELO DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	38
II.1.1 MODELO CINÉTICO	38
II.1.2 BALANCES DE MATERIA	40
II.1.3 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR	41
II.1.4 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO	44
II.1.5 BALANCE DE ENERGÍA	45
II.1.6 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFACES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO	46
II.1.7 RESOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO	46
II.1.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS PRELIMINARES	47
I.1.8.1 <i>Representación Pseudobinaria de la Mezcla Multicomponente</i>	47
I.1.8.2 <i>Transporte de Materia a través de la Interfase Líquido-Vapor</i>	48
II.2. FORMULACIÓN DE UN MODELO SIMPLIFICADO	50
II.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO. OBTENCIÓN DE UNA EXPRESIÓN APROXIMADA PARA LOS FLUJOS MOLARES INTERFACIALES	51
II.2.2 RESOLUCIÓN DEL MODELO SIMPLIFICADO	52
CONCLUSIONES	54
Capítulo III. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	57
III.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL	58
III.1.1 EXTINCIÓN DE FASE VAPOR	58
III.1.2 PERFILES DE CONCENTRACIÓN	59
III.1.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES EMPLEADAS PARA ANALIZAR EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR INDUSTRIAL	61
III.1.3.1 <i>Alimentación de Hidrógeno</i>	61
III.1.3.2 <i>Masa de Catalizador</i>	62
III.1.3.3 <i>Medida de la Selectividad</i>	63
III.1.4 PLANO DE OPERACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO	63
III.1.5 VARIACIÓN DE LA SELECTIVIDAD CON EL CAUDAL DE HIDRÓGENO	66
III.1.6 INFLUENCIA DEL GRADO DE PUREZA DESEADO	67

III.1.7 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE 1,3-BUTADIENO Y 1-BUTINO EN LA ALIMENTACIÓN	68
III.1.8 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES	70
CONCLUSIONES	72
Capítulo IV. EXPRESIONES EXPLÍCITAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA PERFORMANCE DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO Y ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES	75
IV.1. DERIVACIÓN DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS	76
IV.1.1 SUPOSICIONES DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS	76
IV.1.2 DESARROLLO DE LAS EXPRESIONES PARA EL CÁLCULO DE $R_{asint}^{(e)}$ Y Δ_{1BE}	76
IV.2. ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES	79
IV.2.1 VARIACIÓN DEL ÁREA DE LA SECCIÓN DE FLUJO	80
IV.2.2 EFECTO DE LA PRESIÓN	82
IV.2.3 INFLUENCIA DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR	83
CONCLUSIONES	83
NOMENCLATURA DE LA PRIMERA PARTE	85

PARTE II

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN E HIDRO-ISOMERIZACIÓN DE 1-BUTENO

Capítulo V. PARTE EXPERIMENTAL	91
V.1. DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR	92
V.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA	92
V.1.2 ESTRUCTURA GEOMÉTRICA	92
V.1.3 MORFOLOGÍA DEL MEDIO POROSO	93
V.1.3.1 Determinación del Área de la Superficie de Poros	93
V.1.3.2 Estimación de la Forma de Poro	94
V.1.3.3 Distribución de Tamaños de Poro	94
V.1.3.4 Densidad Aparente y Porosidad	94
V.1.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA METÁLICA	94
V.1.5 RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR	95
V.2 ENSAYOS EXPLORATORIOS. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA EXPERIMENTAL INICIAL	96
V.2.1 EXPERIENCIAS INICIALES	96
V.2.1.1 Ensayos en Blanco y Estabilidad del Catalizador	96
V.2.1.2 Grado de Dilución del Catalizador	97
V.2.2 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL USO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL INICIAL	99

V.2.2.1 <i>Estimación de las Diferencias de Concentración y Temperatura en la Película Gaseosa</i>	99
V.2.2.2 <i>Balance de Energía en el Reactor</i>	101
V.2.2.3 <i>Efecto de la Dilución del Catalizador</i>	102
V.2.2.4 <i>Conclusiones del Análisis del Funcionamiento del Equipo Experimental Inicial</i>	103
V.3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO Y DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL	104
V.3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO	104
V.3.1.1 <i>Reactor y Lecho Relleno</i>	104
V.3.1.2 <i>Alimentación de Gases Reactivos y N₂</i>	106
V.3.1.3 <i>Sistema de Purificación de Gases</i>	106
V.3.1.4 <i>Sistema de Intercambio Térmico</i>	106
V.3.1.5 <i>Análisis Cromatográfico de la Mezcla Gaseosa</i>	107
V.3.2 OPERACIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL	107
CONCLUSIONES	108
 Capítulo VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES	 111
VI.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	112
VI.1.1 SISTEMA DE REACCIONES GLOBALES	112
VI.1.2 TEST DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL	113
VI.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS A -8 °C	114
VI.1.3.1 <i>Discusión de Resultados</i>	114
VI.1.3.2 <i>Estimación de la Existencia de Gradientes Internos de Concentración</i>	117
VII.1.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA: ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS EN EL INTERVALO	118
CONCLUSIONES	122
 Capítulo VII. MODELO EMPLEADO EN LA REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	 125
VII.1. MODELO CINÉTICO	127
VII.1.1 MECANISMOS DE REACCIÓN	127
VII.1.1.1 <i>Estados de Adsorción, Intermedarios y Reacciones Elementales de los Hidrocarburos</i>	127
VII.1.1.2 <i>Estados de Adsorción y Especies Donantes de Hidrógeno</i>	129
VII.1.3.3 <i>Resumen de las Características de las Etapas Elementales e Intermedarios de Reacción de los Mecanismos Postulados</i>	131
VII.1.2 EXPRESIONES CINÉTICAS	133
VII.1.2.1 <i>Procedimiento para la Obtención de las Expresiones Cinéticas</i>	134
VII.1.2.2 <i>Análisis de las Características de las Expresiones Cinéticas. Comparación de Modelos</i>	135
VII.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN OBSERVADAS EN LA PASTILLA DE CATALIZADOR	139
VII.2.1 NORMALIZACIÓN DE LA FORMA DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR	139
VII.2.2 MODELO DE TRANSPORTE DE MATERIA EN EL MEDIO POROSO	142

VII.2.3 RESOLUCIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR	145
VII.3. BALANCES DE MATERIA EN EL REACTOR EXPERIMENTAL	146
CONCLUSIONES	147
APÉNDICE	149
Capítulo VIII. ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	157
VIII.1 REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	158
VIII.1.1 MÉTODO DE REGRESIÓN	158
VIII.1.2 ANÁLISIS DE DISCRIMINACIÓN DE MODELOS	159
VIII.1.2.1 Comparación de las Estimaciones Óptimas de los Parámetros Cinéticos	160
VIII.1.2.2 Medidas de los Errores de Estimación	162
VIII.1.2.3 Análisis de la Distribución de los Errores de Estimación de los Datos Experimentales	164
VIII.1.2.4 Conclusiones del Análisis de Discriminación de Modelos	168
VIII.1.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL MODELO " D " A -8 °C.	168
VIII.1.4 ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA -8 – 30 °C	174
VIII.1.4.1 Ratificación de la Validez del Resultado de la Discriminación de Modelos	174
VIII.1.4.1 Resultados de la Regresión Empleando el Modelo Cinético Seleccionado	175
VIII.1.5 EFECTOS DIFUSIONALES EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA	179
VIII.1.6 COMPARACIÓN CON RESULTADOS PUBLICADOS EN LA LITERATURA	181
CONCLUSIONES	183
NOMENCLATURA DE LA SEGUNDA PARTE	185
CONCLUSIONES GENERALES. PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO	187
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	193

INTRODUCCIÓN GENERAL

PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA.

El tema de investigación de esta Tesis son los procesos catalíticos de hidrotratamiento selectivo de cortes de hidrocarburos insaturados, de cadena de cuatro carbonos, ricos en n-butenos.

Estos cortes de C_4 's contienen fundamentalmente olefinas: 1-buteno, cis y trans 2-buteno e isobuteno, y, en baja proporción, compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno. Dada la variada composición de la materia prima, y la amplia diversidad de sus usos potenciales, la implementación tecnológica del hidrorefinado catalítico de cortes de C_4 's involucra varios procesos y objetivos. A los fines de establecer la esencia del problema se detallarán las siguientes alternativas ([Derrien](#), 1986):

- ♣ hidrogenación selectiva de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno en cortes ricos en n-butenos,
- ♣ hidro-isomerización selectiva de 1-buteno a 2-butenos.

En el primer caso, el objetivo es obtener corrientes libres de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno atendiendo al uso de los n-butenos como monómeros en la producción de polibutenos y al empleo de 1-buteno como comonomero en la fabricación de polietileno lineal de baja densidad. En estos procesos de polimerización, la presencia de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno origina la formación de productos secundarios que perjudican la calidad de los productos finales.

El problema de la hidrogenación selectiva consiste en obtener una conversión casi completa de acetilénicos y 1,3-butadieno, evitando la hidrogenación de los n-butenos; o en el caso de que la sustancia valiosa sea sólo el 1-buteno, evitando sus pérdidas tanto por su hidrogenación como por su isomerización.

La hidro-isomerización selectiva de 1-buteno a 2-butenos tiene en cuenta que los 2-butenos son preferidos para la síntesis de ciertos intermediarios petroquímicos, como por ejemplo en el caso de la producción de metil etil cetona y de 1,3-butadieno. En adición, una mezcla de n-butenos e isobuteno es separada con mayor facilidad si los n-butenos consisten mayoritariamente de 2-butenos, en particular cis 2-buteno ([Derrien](#), 1986). Finalmente, puede mencionarse que el número de octanos de los alquilados obtenidos mediante los 2-butenos es mayor que el número de octanos de los alquilados del 1-buteno.

El objetivo de los procesos de hidro-isomerización selectiva consiste en permitir la migración de la doble ligadura, 1-buteno a 2-butenos, evitando la hidrogenación de los tres n-butenos.

El sistema de reacciones ocurrientes en los procesos descritos se ilustra en la **Figura In.1**. En este esquema no se ha incluido al isobuteno, puesto que los catalizadores de mayor difusión comercial empleados en hidrotratamientos selectivos, exhiben una actividad despreciable para la hidrogenación e isomerización esqueletal del mismo. Por otra parte, se ha considerado al 1-buteno como el único representante de los compuestos acetilénicos, aspecto que será justificado más adelante.

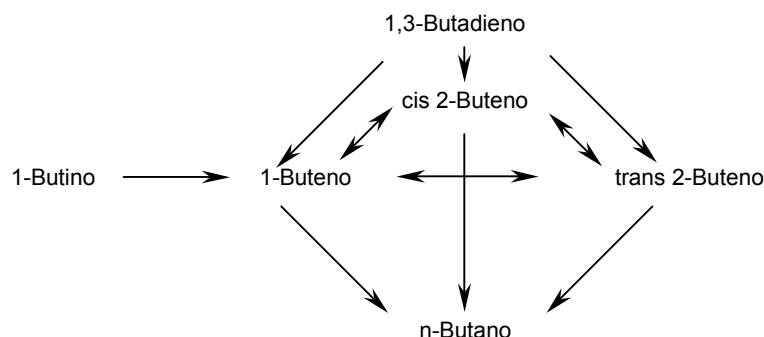


Figura In.1. Esquema global de reacciones involucrado en el hidrotratamiento de cortes de C₄'s ricos en n-butenos.

IMPLEMENTACIÓN TECNOLÓGICA DE LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO SELECTIVO DE CORTES DE C₄'S RICOS EN n-BUTENOS.

Aspectos Generales.

La difusión tecnológica de los procesos catalíticos de hidrogenación e hidro-isomerización selectiva de cortes de C₄'s ricos en n-butenos se ha incrementado desde comienzos de 1980 con un mercado para la polimerización del 1-buteno y de los 2-butenos en continua expansión. En la actualidad, es usual encontrar en las refinerías unidades para la purificación e isomerización de cortes de C₄'s. En la Argentina, Repsol YPF posee dos procesos de hidrogenación selectiva en su destilería de Ensenada, destinados a la obtención de corrientes de n-butenos y de 1-buteno de alta pureza, y la empresa PASA lleva a cabo un proceso de purificación catalítica de 1-buteno.

La hidrogenación e hidro-isomerización selectiva ha reemplazado otros métodos de purificación por numerosas razones ([Derrien](#), 1986):

- ♣ por ejemplo, la separación por destilación no resulta económicamente viable frente a los exigentes niveles de pureza requeridos, debido a que el 1,3-butadieno y el 1-buteno presentan puntos de ebullición cercanos;
- ♣ se emplea la tecnología usual de lechos fijos a bajas temperaturas y presiones medias cuya operación es simple y requiere bajos costos de inversión y operativos;
- ♣ es un procedimiento eficiente desde el punto de vista de que no existen prácticamente limitaciones termodinámicas para alcanzar los objetivos;
- ♣ el desarrollo de nuevos catalizadores han permitido superar exigentes requisitos de pureza,

manteniendo una operación estable durante un tiempo prolongado.

Las fuentes de corrientes ricas en n-butenos provienen de las operaciones de “ cracking ” térmico o catalítico de hidrocarburos ([Boitiaux et al.](#), 1985a). La composición de las corrientes de C₄'s depende del tipo de “ cracking ” del cual provienen. En el caso del “ cracking ” térmico, la corriente posee un alto contenido de 1,3-butadieno. Éste es removido en una unidad de destilación extractiva a los fines de su recuperación, empleando solventes altamente selectivos. De esta manera, se obtiene un primer refinado rico en butenos, siendo mayoritario el isobuteno. Esta corriente, es una fuente atractiva de isobuteno, empleado para la producción de MTBE, por lo que es procesada a los fines de recuperar el mismo. Previo a la extracción del isobuteno, puede recurrirse a la hidro-isomerización selectiva de 1 a 2-butenos. Esta operación facilitará la posterior separación entre los n-butenos y el isobuteno, y simultáneamente contribuirá a eliminar residuos indeseables de compuestos acetilénicos y diolefinas. Luego de la separación, se obtienen dos corrientes formadas esencialmente por 2-butenos e isobuteno. Otra posibilidad, es extraer directamente el isobuteno del primer refinado para producir una mezcla compuesta en **70 %** molar por n-butenos. La hidrogenación selectiva de impurezas retenidas de los procesos anteriores, aproximadamente un **1 %** molar de acetilénicos y 1,3-butadieno, a este segundo refinado, originará corrientes de 1-buteno de alta pureza. La obtención de 1-buteno y 2-butenos grado polímero requiere disminuir el contenido inicial de dichas impurezas a valores menores que **20 ppm**.

Catalizadores.

Los procesos de hidrorefinado son llevados a cabo empleando catalizadores que aporten el requisito deseado de selectividad.

Es ampliamente reconocido en la literatura que, entre los elementos del Grupo VIII, el Pd es el agente más selectivo para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinas ([Bond](#), 1962). Específicamente, la habilidad del Pd para hidrogenar selectivamente a los compuestos acetilénicos y al 1,3-butadieno en presencia de los n-butenos, se debe a la preferencia termodinámica del metal a adsorber los hidrocarburos insaturados de acuerdo al siguiente orden de estabilidad: 1-butino, 1,3-butadieno y n-butenos ([Hub & Touroude](#), 1988). En consecuencia, pequeñas cantidades de 1-butino y 1,3-butadieno serán suficientes para inhibir la adsorción y reacción de los n-butenos.

Otra característica sobresaliente del Pd es su elevada actividad para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados y para la hidro-isomerización de olefinas. Este comportamiento del Pd ofrece ventajas y desventajas para los procesos de hidrorefinado.

La elevada velocidad de hidrogenación de compuestos acetilénicos y 1,3-butadieno es una característica positiva pues permite conducir la purificación de corrientes de n-butenos a bajas temperaturas.

En los procesos de hidrogenación selectiva la facilidad de hidrogenación e hidro-isomerización del 1-buteno es perjudicial por cuanto conduce a pérdidas importantes de la sustancia valiosa. A los fines de obtener una buena selectividad, manteniendo una elevada velocidad de hidrogenación de acetilénicos y 1,3-butadieno, se recurre a modificar las propiedades electrónicas del Pd mediante la incorporación de un segundo metal ([Hightower et al.](#), 1993; [Miura et al.](#), 1993). La diversificación de fuentes para la provisión

de cortes de C_4 's, los requisitos de calidad de los productos demandados por nuevas aplicaciones tecnológicas y la superación de otras desventajas exhibidas por los catalizadores convencionales de Pd, son también causas importantes del uso de catalizadores bimetálicos de Pd (Boitiaux *et al.*, 1985a).

La adición del segundo metal, además de promover la selectividad del catalizador, tiene por finalidad mejorar ciertas falencias del Pd tales como: sensibilidad al envenenamiento, formación de oligómeros, pérdida de metal activo por formación de complejos hiperestables con sustancias acetilénicas que lo desprenden del soporte (Boitiaux *et al.*, 1985a).

En el caso de los procesos de hidro-isomerización selectiva, la hidrogenación de los n-butenos debe ser evitada sin disminuir la actividad de las reacciones de migración de la doble ligadura. Para ello, en la práctica industrial, se recurre a la pre-sulfuración del catalizador que reduce de manera drástica su actividad hidrogenante mejorando el rendimiento a 2-butenos (Derrien, 1986).

La elevada velocidad de las reacciones del proceso puede, eventualmente, conducir al desarrollo de significativos gradientes de concentración en la pastilla catalítica, deteriorando severamente la selectividad observada. Por ello, los catalizadores comerciales son fabricados con un bajo contenido de metal activo, con el cual se impregna sólo una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla. Estas características fueron observadas en seis catalizadores comerciales disponibles. Éstos presentan capas activas con espesores entre **70 – 300 μm** , y contenidos de Pd de **0.3 – 0.05 %** en peso.

Operación de las Unidades Industriales de Hidrotratamiento.

La mayoría de las tecnologías comerciales actuales de hidrogenación e hidro-isomerización selectiva involucran reactores catalíticos de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido en cocorriente ascendente o descendente.

Inicialmente, se emplearon catalizadores de Ni o Cu con baja actividad hidrogenante, motivo por el cual los procesos se implementaron a altas temperaturas y en fase gaseosa. El empleo de catalizadores de base Pd, de elevada actividad, permitió llevar a cabo el proceso en condiciones moderadas de presión y temperatura, y operando en fase líquida, lo cual ofrece importantes ventajas. Por un lado, evita los costos de energía asociados a la evaporación de la alimentación líquida y posterior condensación del efluente. Por otra parte, la fase líquida lava la superficie catalítica disminuyendo la formación de oligómeros sobre la misma (Boitiaux *et al.*, 1985a).

La operación se lleva a cabo en niveles de temperatura en el intervalo, **30 – 60 $^{\circ}\text{C}$** , correspondiendo la menor temperatura al inicio de un ciclo operativo en el cual el catalizador no ha sufrido prácticamente efectos de desactivación, y presiones moderadas del orden de **10 atm**.

En tales condiciones, la mezcla reactiva se compone de una fase líquida en la cual predominan los C_4 's, con H_2 disuelto, y una fase vapor formada mayoritariamente por H_2 , pero que contiene una apreciable cantidad de C_4 's debido a la volatilidad de los mismos. Las cantidades alimentadas de H_2 son muy bajas respecto a las del conjunto de hidrocarburos, debido a que las impurezas que se busca hidrogenar están presentes en contenidos de aproximadamente **10^4 ppm**. En consecuencia, la relación másica de fase líquida a vapor resulta elevada, motivo por el cual la mayor proporción de hidrocarburos es transportada por la fase líquida.

OBJETIVOS DE LA TESIS.

El presente trabajo de Tesis se inició en el marco de un Proyecto de Investigación referente a la simulación matemática de reactores industriales de lecho fijo con flujo bifásico de vapor y líquido, aplicados al hidrot ratamiento de cortes de C_4 's.

A partir de la revisión de la bibliografía se concluyó que sería necesario desarrollar dos herramientas sobre las cuales la información disponible es insuficiente para llevar a cabo la simulación propuesta. Las dos tareas centrales requeridas son: la formulación de un modelo plausible del reactor industrial de hidrot ratamiento y la realización de un estudio cinético experimental destinado a dotar al simulador de información cinética confiable.

Ambas tareas comenzaron simultáneamente. En función de los recursos disponibles la investigación cinética experimental se inició en fase gaseosa. Habiendo avanzado en la definición del modelo del reactor industrial, se requirió de información cinética para comenzar a obtener resultados de la simulación, empleándose en principio datos cinéticos recabados en la bibliografía. No obstante, estos datos no resultaron satisfactorios y en consecuencia se decidió incorporar información cinética propia. Debido a las dificultades experimentales que fue necesario resolver en el estudio que se estaba llevando a cabo en fase gaseosa, aún no se contaba con la información requerida para la simulación. Sin embargo, en este grado de avance de la Tesis se dispuso de equipamiento para obtener datos cinéticos en fase líquida. Por lo tanto, sin alterar la planificación de las medidas en fase gaseosa y en paralelo con ellas, se realizó un conjunto de ensayos de hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno en fase líquida. El estudio en fase gaseosa se orientó al desarrollo de un modelo cinético, sustentado en un mecanismo catalítico, y a su validación mediante una base experimental suficientemente amplia. Los ensayos en fase líquida estuvieron destinados a obtener la información mínima requerida para la simulación, para la cual se empleó un modelo cinético disponible en la bibliografía, y no a la formación de un cuerpo experimental suficiente para realizar un estudio cinético.

A continuación se tratará en detalle la problemática resumida en los dos párrafos previos para cada una de las dos actividades centrales mencionadas.

Desarrollo de un Modelo Matemático de una Unidad Industrial de Purificación de 1-Buteno. Simulación de la Unidad Industrial.

En la bibliografía se han presentado modelos generales de reactores de lecho fijo con flujo bifásico en cocorriente descendente (e.g. [Martínez et al.](#), 1994; [Khadiolkar et al.](#), 1999). No obstante, la formulación de un modelo basado en los fenómenos relevantes ocurrentes en un sistema industrial de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 's, y su aplicación a la simulación matemática de la misma, no ha sido informado. Puede mencionarse como antecedente más cercano, afín al objetivo declarado, al trabajo de [Vergel et al.](#) (1995), en el cual se presenta un modelo de un reactor de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno aplicado a un equipo experimental. Dicho modelo describe el sistema de una manera elemental, sin desarrollar un análisis tendiente a fundamentar la validez de las simplificaciones

empleadas que permita extender su empleo de manera confiable.

En función de los antecedentes mencionados, se atendió a la primera necesidad de desarrollar y fundamentar el modelo requerido. Para ello, se realizó un estudio integral de los fenómenos ocurrientes a fin de identificar, en la complejidad del sistema, cuáles de ellos es esencial conservar para una adecuada representación del proceso y también, permitió definir una formulación cuya resolución numérica sea eficiente.

Durante la etapa del desarrollo del modelo se recurrió a información bibliográfica para adoptar el conjunto de expresiones cinéticas correspondientes a las reacciones globales del sistema ([Boitiaux et al.](#), 1985b), y para estimar sus parámetros cinéticos ([Vasudevan](#), 1982). Sin embargo, se concluyó que los datos cinéticos empleados no eran satisfactorios, pues no permitían extraer, de manera confiable, información cinética correspondiente a altas conversiones de 1,3-butadieno en presencia de un elevado contenido de 1-buteno, situación de gran importancia para evaluar la selectividad del proceso industrial.

Por tal motivo, se llevó a cabo un conjunto de experiencias de hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno en fase líquida que permitieron alcanzar las condiciones de interés mencionadas. Para la regresión de los datos experimentales obtenidos se mantuvo el mismo modelo cinético previamente referido ([Boitiaux et al.](#), 1985b).

Respecto de las impurezas acetilénicas cabe destacar que dada su adsorción preferencial sobre Pd, las mismas reaccionan hasta alcanzar una conversión completa sin dar lugar a la hidrogenación de diolefinas y olefinas, incidiendo mínimamente sobre la selectividad. En consecuencia, se consideró justificado incluir al 1-buteno como representante de los compuestos acetilénicos y emplear los parámetros cinéticos de la hidrogenación del mismo calculados a partir de mediciones reportadas en la bibliografía.

La información cinética reunida de esta manera fue satisfactoria a los fines de poner de manifiesto las tendencias de mayor relevancia del sistema simulado. Sin embargo, cabe reconocer que las experiencias propias realizadas no aportan información suficiente como para ser consideradas un estudio cinético, pues se limitaron a una única condición de temperatura, composición y presión de H₂.

Desarrollado el modelo del reactor y con la información cinética disponible, se prosiguió con el objetivo de llevar a cabo la simulación para analizar la influencia de las variables operativas y selectividad del catalizador sobre la performance del proceso, atendiendo especialmente a la selectividad del mismo.

Estudio Cinético de la Hidrogenación e Hidro-isomerización de 1-Buteno.

Una gran parte de la bibliografía revisada sobre hidrogenación e hidro-isomerización catalítica de 1-buteno, está enfocada a obtener conocimientos fundamentales de los siguientes aspectos: patrones de actividad y selectividad; relación entre el comportamiento catalítico y las propiedades de los metales; diseño, preparación y caracterización de catalizadores; sustento de los postulados mecanísticos; descripción de los estados adsorbidos de las especies superficiales; testeo de la actividad, selectividad y estabilidad de los materiales catalíticos (e.g. [Bond et al.](#), 1962; [Webb](#), 1979; [Boitiaux et al.](#), 1985a).

Los antecedentes más relevantes sobre estudios cinéticos, cuya información es de mayor utilidad para el objetivo de esta Tesis, se resumen a continuación.

Kripylo *et al.* (1975) estudiaron la hidrogenación de 1,3-butadieno en fase gaseosa sobre un catalizador comercial de Pd. A partir de la proposición de un mecanismo catalítico derivaron una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, y evaluaron los parámetros cinéticos de la misma. Esta información, restringida a la velocidad de consumo de 1,3-butadieno, fue obtenida en un rango de temperatura, **60 – 160 °C**, muy superior al habitual de los procesos industriales. Goetz *et al.* (1997) investigaron la hidrogenación de 1,3-butadieno sobre Pd a **0 °C**, determinando los parámetros cinéticos correspondientes a las reacciones del 1,3-butadieno y de los n-butenos cuyas expresiones fueron derivadas de un mecanismo de veintitrés etapas elementales y doce rutas. En este trabajo no se estudia la influencia de la temperatura y se empleó un catalizador de laboratorio. Boitiaux *et al.* (1985b) formularon un cuerpo de expresiones cinéticas para un esquema simplificado del conjunto de las reacciones de la **Figura In.1**, las cuales se fundamentan en conclusiones cualitativas obtenidas a partir de resultados de la hidrogenación de 1-butino, 1,3-butadieno y 1-buteno en fase líquida presentados por Vasudevan (1982). Vergel *et al.* (1995) determinaron relaciones efectivas entre los parámetros de las expresiones propuestas por Boitiaux *et al.* (1985b) usando un catalizador comercial de Pd. Estas relaciones fueron obtenidas para una única temperatura, **40 °C**, y no se brinda información sobre coeficientes cinéticos individuales o constantes de adsorción.

La información provista en los estudios cinéticos mencionados en el párrafo anterior ha sido obtenida con una diversidad de materiales catalíticos, se refiere a reacciones aisladas de la **Figura In.1**, representadas por diversos modelos cinéticos, y corresponde a un conjunto disperso de condiciones, que en algunos casos se encuentran completamente fuera de las empleadas en la práctica industrial. Por otra parte, un ejercicio de discriminación de los diversos modelos propuestos no se encuentra disponible. En consecuencia, la reunión de estos datos cinéticos en un cuerpo unificado de reacciones vinculadas, tal como el presentado en la **Figura In.1**, no resulta factible.

Los antecedentes revisados motivaron iniciar la investigación del sistema estudiado con el objetivo de validar un modelo cinético, que incluya la totalidad de las reacciones, y determinar el conjunto de parámetros a partir de una base experimental amplia, correspondiente a condiciones próximas a las encontradas en la práctica industrial, empleando un catalizador comercial.

Se comenzó trabajando con 1-buteno como único reactivo inicial. De esta manera, fue posible estudiar de manera aislada del resto del sistema las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización entre los n-butenos. El estudio de este conjunto parcial de reacciones se debió a la necesidad de tratar un sistema de mayor sencillez en la etapa de diseño del equipo experimental. De haber empleado, por ejemplo, al 1,3-butadieno como reactivo inicial, además de la hidrogenación de la propia diolefina, se hubieran desarrollado las reacciones de los n-butenos (ver **Figura In.1**). Otra razón de importancia reside en el aspecto metodológico. Resulta apropiado llegar al modelado cinético del esquema completo de la **Figura In.1** incorporando dificultades a medida que se adquiere un mayor conocimiento del mismo.

Este estudio cinético forma parte de un plan experimental de mayor amplitud que deberá incluir como reactivos al 1-butino y al 1,3-butadieno, el cual está fuera del alcance de esta Tesis, al cual podrá incorporarse directamente la información obtenida del conjunto de reacciones de los n-butenos.

Se estima que las contribuciones centrales de esta Tesis son el resultado del cumplimiento de los objetivos que se resumen a continuación.

En cuanto a la simulación de una unidad industrial de purificación de 1-buteno los objetivos planteados fueron:

- ♣ el desarrollo un modelo matemático del reactor industrial;
- ♣ el análisis de la performance del proceso, haciendo énfasis en la selectividad del mismo.

La investigación cinética del sistema de reacciones de la **Figura In.1** se inició estudiando en particular la hidrogenación e hidro-isomerización de los n-butenos en fase gaseosa sobre un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃. Al respecto se propuso:

- ♣ obtener información cinética en un amplio rango de composición y temperatura;
- ♣ la elaboración de un modelo cinético y la determinación de sus parámetros.

ESTRUCTURA DE LA TESIS.

En la Primera Parte, que abarca los Capítulos I – IV, se desarrollará el análisis de la performance de un reactor industrial de purificación de 1-buteno mediante su simulación matemática.

El Capítulo I está destinado al análisis que condujo a la caracterización fundamental del modelo del reactor y adopción de las herramientas predictivas concernientes a la fluidodinámica del sistema, a los procesos de transporte de materia y transferencia de energía, y a la información cinética. Respecto de este último aspecto, se describen las experiencias de hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno y el análisis de los datos cinéticos recabados de la bibliografía, que permitieron definir el modelo cinético y evaluar sus parámetros.

En el Capítulo II se justificará y formulará el modelo empleado para el análisis de la performance de una unidad comercial de hidrogenación selectiva. En principio, se desarrollará un modelo riguroso cuya resolución condujo a un conjunto de resultados preliminares que permitieron la simplificación del mismo. Esta versión simplificada del modelo presenta una mayor eficiencia numérica sin pérdida de precisión, y permite una explicación conceptual más clara de los efectos observados en el estudio.

Los resultados del análisis de simulación se informarán y discutirán en el Capítulo III. Se estudió la performance del reactor en función del caudal de alimentación de H₂, contenido y composición de las impurezas en la alimentación, especificación de pureza y características del catalizador, atendiendo particularmente a la influencia de dichas variables sobre la selectividad.

En el Capítulo IV se presenta un estudio cuantitativo de la influencia de las limitaciones difusionales al transporte de materia en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido. A partir de estos resultados, se derivó un conjunto de expresiones sencillas que permiten evaluar la selectividad del reactor de purificación de manera analítica.

El estudio cinético de la hidrogenación e hidro-isomerización catalítica de los n-butenos en fase vapor comprende la Segunda Parte, Capítulos V – VIII.

El Capítulo V atañe a los aspectos experimentales del estudio cinético llevado a cabo en esta Parte de la Tesis: resultados exploratorios, diseño del equipo y del protocolo experimental.

La presentación y discusión de los resultados experimentales se realizará en el Capítulo VI. En este Capítulo se destacarán, de manera cualitativa, las tendencias observadas de mayor relevancia a los fines de definir el modelo cinético.

En el Capítulo VII se formulará el modelo empleado en la regresión de los datos experimentales, cuya explicación se realizará en tres niveles de análisis: el nivel del sitio catalítico, el nivel de la pastilla de catalizador, y la incorporación de los resultados obtenidos en los dos niveles previos a los balances de materia en el reactor experimental. Respecto del primer nivel de análisis, se adelanta que se propondrán dos mecanismos catalíticos, a partir de los cuales se derivarán dos modelos cinéticos intrínsecos. El nivel de la pastilla catalítica implica la resolución de las ecuaciones de conservación en el interior de la misma. A tal fin, se recurrió, en primer lugar, a normalizar la pastilla de catalizador de manera tal de resolver ecuaciones de conservación unidimensionales. Luego, se analizaron las características del sistema de manera tal de definir el modelo de transporte interno de materia.

El objetivo del Capítulo VIII es exponer los resultados del análisis de regresión de los datos experimentales. Con base en un análisis estadístico de discriminación, se procederá a justificar la selección de uno de los dos modelos cinéticos propuestos. Finalmente, el análisis de resultados se centrará en las estimaciones óptimas de los datos experimentales y de los parámetros cinéticos correspondientes al modelo cinético más probable.

FUNDAMENTOS DEL MODELO DE LA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO

Sección 1. **FLUIDODINÁMICA.**

Sección 2. **TRANSPORTE DE MATERIA & TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.**

Sección 3. **INFORMACIÓN CINÉTICA.**

En este Capítulo se analizará la información fundamental a partir de la cual se elaborará el modelo de la unidad industrial de purificación de 1-buteno, la cual consiste en un reactor de lecho fijo con flujo bifásico de gas y líquido.

A tal fin, se tomarán como referencia un conjunto de valores de variables de diseño y operativas recabados del manual de operación de un proceso comercial actualmente en funcionamiento. El mismo se lleva a cabo de manera adiabática con ambas fases fluidas circulando en cocorriente descendente.

La lista de dichos valores se expone en la **Tabla I.1**. En adelante, se hará referencia al conjunto de variables operativas detalladas en la **Tabla I.1** como “ condiciones típicas de operación ”, las cuales sirvieron de base para el análisis que se desarrolla en este Capítulo.

En la Sección 1 se caracterizará la fluidodinámica del reactor. Se justificará en primer lugar la adopción del patrón de flujo. A continuación, se presentarán las expresiones empleada para evaluar la caída de presión a través del lecho catalítico, la saturación líquida, la eficiencia de mojado, el área interfacial líquido-vapor y se definirá el modelo de flujo.

A partir de las conclusiones obtenidas sobre las características fluidodinámicas del sistema, en la

Sección 2 se realizará un análisis de las correlaciones empleadas para estimar los coeficientes de transporte de materia y transferencia de energía en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido.

La información cinética requerida para llevar a cabo el estudio de simulación propuesto en esta Tesis será reportada en la Sección 3. Ésta se inicia con una discusión del esquema global de reacciones adoptado para representar los cambios químicos que ocurren en el reactor de hidrogenación selectiva. A continuación, se propondrán un conjunto de expresiones cinéticas correspondientes a las reacciones del esquema adoptado. Finalmente, se detallará el procedimiento que condujo a la estimación de los parámetros cinéticos de las ecuaciones de velocidad de reacción. En particular, se destaca que los parámetros involucrados en las reacciones del 1-buteno y del 1,3-butadieno fueron evaluados con base en datos experimentales propios, detallándose el estudio cinético realizado para ello.

Tabla I.1. Variables de diseño y “ condiciones típicas ” de operación de la unidad industrial.

GEOMETRÍA DEL REACTOR Y RELLENO		
Diámetro del reactor, $d_T = 0.60 \text{ m}$	Diámetro de pastilla, $d_P = 3.11 \cdot 10^{-3} \text{ m}$	
Porosidad del lecho, $\varepsilon_b = 0.4$	Densidad de pastilla, $\rho_P = 1327 \text{ kg/m}^3$	
Densidad del lecho, $\rho_b = 796 \text{ kg/m}^3$	Área específica de pastillas, $a_P = 1.2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$	
CONDICIONES OPERATIVAS		
Temperatura, $T = 323 \text{ K} \text{ (} 50 \text{ }^\circ\text{C)}$	Presión, $P = 10^3 \text{ kPa} \text{ (} 10 \text{ atm)}$	
	FASE VAPOR	FASE LÍQUIDA
Flujo másico	$G^V = 4.08 \cdot 10^{-1} \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$	$G^L = 1.52 \cdot 10^{-1} \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$
Caudal molar	$V = 1.30 \cdot 10^1 \text{ kmol/h}$	$L = 2.74 \cdot 10^2 \text{ kmol/h}$
Velocidad superficial	$v^V = 3.18 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$	$v^L = 2.97 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$
COMPOSICIÓN GLOBAL DE HIDROCARBUROS		
1,3-butadieno = 0.7 % molar	1-buteno = 21 % molar	
1-buteno = 0.3 % molar	2-butenos = 49 % molar	
	n-butano = 29 % molar	

I.1 FLUIDODINÁMICA.

I.1.1 REGÍMENES DE FLUJO.

En los reactores de lecho fijo catalítico con flujo bifásico de gas y líquido en cocorriente descendente, se ha verificado que la circulación de las fases fluidas a través del lecho puede ocurrir,

dependiendo de los flujos de ambas fases y de la naturaleza de las sustancias y relleno, según diferentes regímenes fluidodinámicos caracterizados por el grado en que una fase se dispersa en la otra.

Sobre la base de evidencias experimentales se han identificado cuatro patrones básicos de flujo ([Sarooha & Nigam](#), 1996): “ trickle ”, pulsante, burbuja y “ spray ”, que serán brevemente caracterizados a continuación.

Según la descripción elaborada por [Sarooha & Nigam](#) (1996) el régimen “ trickle ” ocurre a bajos flujos de ambas fases fluidas. El líquido circula sobre las pastillas de relleno en forma de un film laminar, mientras que el gas es la fase continua que fluye a través de los espacios vacíos. El flujo en burbuja requiere de altas relaciones de caudal de líquido a vapor de manera tal que el líquido es la fase continua que ocupa enteramente el lecho, y el gas desciende en forma de burbujas. Si el caudal de gas es suficientemente elevado respecto del de líquido, éste último atravesará el reactor en forma de pequeñas gotas rodeadas por la fase vapor continua, situación característica del régimen “ spray ”. Incrementando proporcionalmente ambos flujos se encontrará un comportamiento descrito como flujo pulsante, caso en el cual pulsos de gas, no completamente vacíos de líquido, y pulsos de líquido, que contienen pequeñas burbujas de gas, circulan alternadamente.

El conocimiento de los patrones de flujo operativos es el punto de partida para el diseño de este tipo de reactores, pues resulta determinante de las correlaciones que deben emplearse para la estimación de los requerimientos energéticos y de las interacciones físicas y químicas: pérdida de carga, “ hold-up ”, coeficientes de transporte de materia y de transferencia de calor, área interfacial y grado de mojado de la fase sólida.

La información del patrón fluidodinámico que corresponde a determinadas condiciones operativas es provista en la literatura mediante mapas de regímenes de flujo correspondientes a una amplia variedad de sistemas y obtenidos mediante diferentes técnicas experimentales.

De la observación de un conjunto de ellos (e.g. [Tan & Smith](#), 1981; [Gianetto & Specchia](#), 1992; [Charpentier & Favier](#), 1975), se concluyó que no es posible identificar un único patrón de flujo para la mayoría de las condiciones operativas abarcadas en este trabajo, resultando posibles tres regímenes: “ trickle ”, pulsante y burbuja.

En la mayoría de las situaciones operativas el patrón de flujo se ubicó en los mapas en las zonas correspondientes al flujo “ trickle ”, pulsante o en la transición entre ambos; regímenes prevalecientes en la operación de unidades comerciales ([Sarooha & Nigam](#), 1996; [Satterfield](#), 1975; [Ramachandran & Chaudhari](#), 1983).

Respecto de la posibilidad de presentarse condiciones fluidodinámicas propias del flujo de gas en burbujas, cabe mencionar una característica importante del comportamiento del sistema bajo estudio: el agotamiento de la fase vapor a medida que la mezcla bifásica progresa a través del lecho catalítico (*cfr.* III.1.1). Para caudales de alimentación de H_2 adecuados, el caudal de la fase vapor disminuye gradualmente hacia la salida del reactor, trasladando el sistema a un régimen del tipo burbuja.

A los fines de la simulación numérica, se decidió emplear correlaciones correspondientes al flujo “ trickle ”. Para justificar esta decisión, se realizará en la Sección siguiente (*cfr.* I.2.1) un estudio comparativo de las predicciones de los coeficientes de transporte de materia obtenidas mediante

correlaciones correspondientes a los tres patrones de flujo. En adición, en el Capítulo IV se investigará la sensibilidad de la performance del proceso respecto de estos coeficientes.

Dado que la simulación será llevada a cabo asumiendo régimen “ trickle ”, sólo se formularán las correlaciones correspondientes a dicho patrón de flujo. En los casos que se considere necesario, se mencionarán las fuentes consultadas para obtener las correlaciones adecuadas para los otros dos regímenes posibles: pulsante y burbuja.

I.1.2 CAÍDA DE PRESIÓN A TRAVÉS DEL LECHO CATALÍTICO.

En la **Tabla I.2** se listan los valores de las propiedades y parámetros adimensionales que caracterizan el sistema. Estos valores, correspondientes a las “ condiciones típicas ” de operación de la **Tabla I.1**, serán empleados en los cálculos de este Capítulo.

La pérdida de carga del sistema bifásico, ΔP^{LV} , ha sido estimada empleando la correlación propuesta por **Larkins et al.** (1961) y recomendada por **Ramachandran & Chaudhari** (1983),

$$\log_{10} \frac{\Delta P^{LV}}{\Delta P^V + \Delta P^L} = \frac{0.416}{0.666 + \left[\log_{10} \left(\sqrt{\frac{\Delta P^L}{\Delta P^V}} \right) \right]^2}; \quad (I.1)$$

en la cual ΔP^V y ΔP^L son las pérdidas de carga correspondientes a la situación en la cual sólo una de las fases, vapor o líquido respectivamente, fluye a través del lecho. La caída de presión monofásica puede evaluarse mediante la ecuación de **Ergun** (1952):

$$\frac{\Delta P}{L_R} = \frac{150 (1 - \epsilon_b)^2}{\epsilon_b^3} \frac{\mu v}{d_p^2} + \frac{1.75 (1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b^3} \rho \frac{v^2}{d_p}. \quad (I.2)$$

Para los valores de las variables operativas y propiedades de las **Tablas I.1** y **I.2**, respectivamente, ΔP^{LV} en la sección de entrada al reactor resulta **6 kPa/m (6 10⁻² atm/m)**. Considerando que la longitud de lecho necesaria para lograr la especificación de pureza en dichas condiciones es aproximadamente $L_R = 10 \text{ m}$, la pérdida de carga predicha es aceptablemente baja, **60 kPa (6 10⁻¹ atm)**; resultado que indica valores de velocidades superficiales de circulación adecuados.

I.1.3 SATURACIÓN LÍQUIDA.

La saturación líquida externa total, β , es el volumen de líquido contenido en el espacio vacío entre las pastillas catalíticas, por unidad de volumen de reactor. La misma es el resultado de dos contribuciones: la saturación estática y la saturación dinámica u operativa.

Tabla I.2. Propiedades y parámetros adimensionales correspondientes a las condiciones de la **Tabla I.1**.

PROPIEDAD	FASE VAPOR	FASE LÍQUIDA
Densidad	$\rho^V = 12.85 \text{ kg/m}^3$	$\rho^L = 511.48 \text{ kg/m}^3$
Peso molecular	$PM^V = 32.161$	$PM^L = 56.409$
Capacidad calorífica	$C_p^V = 15.534 \text{ kcal/(kmol K)}$	$C_p^L = 34.228 \text{ kcal/(kmol K)}$
Viscosidad	$\mu^V = 9.235 \cdot 10^{-6} \text{ kg/(m s)}$	$\mu^L = 1.319 \cdot 10^{-4} \text{ kg/(m s)}$
Difusividad del H ₂	$D_{H_2}^V = 4.462 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_{H_2}^L = 2.101 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
Difusividad de los C ₄ 's	$D_{HC}^V = 5.638 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_{HC}^L = 9.161 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Conductividad térmica	$\lambda_{HC}^V = 18.57 \cdot 10^{-3} \text{ W/(m K)}$	$\lambda_{HC}^L = 10^{-1} \text{ W/(m K)}$
Tensión superficial		$\sigma = 10 \text{ N/m}$
PARÁMETRO ADIMENSIONAL	FASE VAPOR	FASE LÍQUIDA
Número de Reynolds	$Re_V = 137.5$	$Re_L = 358.3$
Número de Peclet	$Pe_P^V = 0.08$	$Pe_P^L = 0.5$
Número de Prandtl	$Pr_V = 1.00$	$Pr_L = 3.35$
Número de Schmidt de H ₂	$Sc_{H_2}^V = 1.61 \cdot 10^{-1}$	$Sc_{H_2}^L = 1.23 \cdot 10^1$
Número de Schmidt de los C ₄ 's	$Sc_{HC}^V = 1.28$	$Sc_{HC}^L = 2.82 \cdot 10^1$
Número de Weber		$We = 1.397 \cdot 10^{-4}$
Número de Froude		$Fr_L = 2.895 \cdot 10^{-2}$

La saturación estática, β_s , es la fracción de líquido que permanece en un lecho de pastillas no porosas luego de que éste ha sido drenado. La saturación dinámica, β_d , es la fracción de líquido colectada en el fondo de la columna cuándo ésta es drenada luego de que la entrada y la salida han sido cerradas en forma rápida y simultánea.

El valor de la saturación líquida fue predicho para cada patrón de flujo que eventualmente puede presentarse en el sistema estudiado: “ trickle ”, pulsante y burbuja, empleando las correlaciones propuestas por [Specchia & Baldi](#) (1977), [Blok & Drinkenburg](#) (1982) y [Rao et al.](#) (1983), respectivamente. Estas correlaciones fueron empleadas por [Rao & Drinkenburg](#) (1985), fuente empleada en esta Tesis para la estimación de los coeficientes de transporte de materia en la interfase líquido-sólido, para la predicción de dichos coeficientes.

En particular, para el flujo “ trickle ” la expresión de [Specchia & Baldi](#) (1977) empleada para evaluar la contribución dinámica resulta

$$\beta_d = 3.86 \operatorname{Re}_L^{0.545} (Ga^*)^{-0.42} \left[\frac{6(1-\epsilon_b)}{\epsilon_b} \right]^{0.65}, \quad (1.3)$$

y la saturación estática fue calculada mediante la relación propuesta por Mersmann recomendada por Hofmann (1978),

$$\beta_s = 3.7 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\rho^L g_c}{\sigma a_p^2} \right)^{-0.07}, \quad (1.4)$$

Para las condiciones de operación de la Tabla I.1 y propiedades de la Tabla I.2, en la sección de entrada resulta $\beta = 0.40$, siendo los valores de las contribuciones dinámica y estática **0.34** y **0.06**, respectivamente. El valor obtenido de β se encuentra dentro del rango **0.12 – 0.5** usualmente encontrado en las unidades industriales de este tipo de reactores (Saroja & Nigam, 1996).

1.1.4 CONTACTO LÍQUIDO-SÓLIDO.

En los reactores con flujo bifásico la irrigación de lecho con fase líquida puede no ser uniforme y, en un caso extremo, dejar libre la superficie catalítica al acceso directo de la fase vapor.

La eventual existencia de un deficiente contacto líquido-sólido modificará las etapas de transporte de los reactivos hacia la superficie del catalizador, los fenómenos difusionales en el interior del mismo, la transferencia de calor entre fases, y puede conducir a la existencia de excesos o ausencias locales de reactivos. En síntesis, la eficiencia del contacto líquido-sólido tendrá una influencia crucial sobre las velocidades de reacción aparentes y, en consecuencia, afectará sensiblemente la selectividad y conversión del proceso (Gianetto & Specchia, 1992; Vergel *et al.*, 1995).

Un aspecto trascendente del contacto líquido-sólido para el caso específico de este trabajo se expondrá a continuación.

Los parámetros del modelo cinético empleados en la simulación de la unidad industrial han sido calculados con base en los datos experimentales obtenidos en un reactor tipo “slurry” (cfr. I.3.2.1); sistema en el cual puede asegurarse que la totalidad de la superficie catalítica está en contacto con la mezcla líquida. Debido a que los fenómenos difusionales internos no fueron explícitamente incluidos en el modelo de regresión, estos parámetros deben considerarse como valores efectivos de la pastilla correspondientes a velocidades de reacción observadas de un proceso con control mixto por reacción química y difusión en fase líquida (cfr. I.3.2.3). La velocidad de los procesos difusionales en fase vapor es $\cong 1000$ veces más rápida que en fase líquida. Por consiguiente, si en el lecho de la unidad industrial que será el objeto de la simulación numérica, los poros de las pastillas catalíticas no estuvieran completamente llenos de líquido, el uso de dichos parámetros cinéticos efectivos sería incorrecto.

El contacto líquido-sólido será analizado en dos niveles: al nivel del lecho catalítico, tomando como elemento de análisis la sección transversal del lecho relleno; y al nivel de la pastilla catalítica.

1.1.4.1 Distribución de las Fases Fluidas en la Sección Transversal del Lecho.

Los factores que atentan contra la distribución balanceada de ambas fases en dirección radial son: una distribución eventualmente inadecuada de los caudales de alimentación y la canalización de líquido por la pared de la columna ([Martínez et al.](#), 1994).

Por lo tanto, para alcanzar una irrigación líquida radial uniforme, en primer lugar debe equiparse el reactor con un adecuado distribuidor de líquido y disponer de un sector relleno con material inerte previo al ingreso de la mezcla al lecho catalítico.

Se supondrá en adelante que el diseño del distribuidor y la longitud de la zona de entrada aseguran una distribución uniforme de líquido en la sección transversal de entrada al lecho catalítico.

El segundo aspecto atañe a la mayor velocidad de circulación de líquido en la región anular contigua a la pared de la columna, debida a la mayor porosidad del lecho en dicha zona. [Herskowitz & Smith](#) (1983) consideran que para valores de la relación $d_T/d_P > 20 - 25$ la incidencia de los efectos de pared puede ser despreciada. Dado que la relación d_T/d_P del sistema planteado resulta igual a **193**, ver [Tabla I.1](#), se juzga acertado considerar nulo el gradiente radial de velocidad de circulación de líquido.

1.1.4.2 Eficiencia de Mojado.

A pesar de la condición de uniformidad radial de flujos, previamente aceptada, el contacto líquido-sólido puede ser imperfecto al nivel de la pastilla catalítica. Al nivel de la pastilla de catalizador, puede establecerse una diferencia entre eficiencia de mojado interno y externo.

Se define como eficiencia de mojado externo a la fracción de la superficie externa de las pastillas del lecho catalítico efectivamente mojada, *i.e.* en contacto con elementos de volumen continuamente renovados por la circulación de la fase líquida. Por ejemplo, si el caudal de líquido es bajo, no se dispondrá de líquido suficiente para cubrir con un film la superficie de todas las pastillas en forma permanente. En el sentido de un promedio temporal, es posible que el mojado externo sea parcial.

La evaluación del grado de mojado externo fue realizado mediante la correlación propuesta por [Mills & Dudukovic](#) (1981),

$$\eta = 1 - \exp \left[-2.6 \text{Re}_L^{0.395} \text{Fr}_L^{0.316} \text{We}^{-0.317} \left(\frac{a_P d_P}{\varepsilon_b} \right)^{-0.11} \right], \quad (1.5)$$

obteniéndose una eficiencia de $\cong 100 \%$ en la sección de entrada al reactor para las condiciones operativas de la [Tabla I.1](#).

Inspeccionando la ecuación utilizada se concluye que esta condición es el resultado del elevado flujo másico del líquido. En adición, la baja tensión superficial de la mezcla líquida contribuye a facilitar el mojado externo del sólido.

Debido a la mencionada disminución de caudal de vapor a lo largo del lecho, la relación entre el flujo de líquido respecto del de vapor se incrementará progresivamente, favoreciendo la eficiencia externa de mojado.

La eficiencia de mojado interno consiste en la fracción de los poros del catalizador cubierta con líquido. Se supondrá una eficiencia interna del **100 %**, como consecuencia de la acción del fenómeno de

capilaridad y del hecho que el calor liberado por la hidrogenación de las pequeñas cantidades de impurezas — 1-butino y 1,3-butadieno — no resulta suficiente para originar una vaporización significativa en los poros de las pastillas de catalizador.

I.1.5 ÁREA INTERFACIAL LÍQUIDO-VAPOR.

El área de la interfase líquido-vapor, a_{VL} , cuantifica la extensión de la superficie disponible para el transporte de materia entre ambas fases fluidas. Las correlaciones adoptan como definición el área interfacial específica, *i.e.* el área disponible por unidad de volumen de lecho.

El área interfacial específica del equipo correspondiente a cada patrón de flujo que eventualmente puede presentarse en el ejercicio de simulación, fue evaluada mediante las expresiones publicadas por Fukushima & Kusaka (1977a), recomendadas por Ramachandran & Chaudhari (1983).

En particular, para el régimen de flujo “ trickle ” y pastillas esféricas, los autores proponen la siguiente ecuación:

$$\frac{a_{VL} d_p}{1-\beta} = \frac{3.4 \cdot 10^{-1}}{\pi} Re_L^{0.4}. \quad (I.6)$$

En las condiciones operativas de la Tabla I.1, a la entrada del reactor, resulta $a_{VL} = 220 \text{ m}^{-1}$. Valores típicos del área interfacial líquido-vapor abarcan el intervalo **200 – 900 m⁻¹** (Saroha & Nigam, 1996).

I.1.6 MODELO DE FLUJO.

Numerosos modelos han sido formulados para representar la estructura de flujo de las fases fluidas en reactores trifásicos (Zhukova *et al.*, 1990). El modelo desarrollado en esta Tesis se formuló adoptando la hipótesis de Flujo Pistón para ambas fases fluidas; suposición que se juzgó acertada con base en el análisis que se expone a continuación.

Habiendo supuesto la existencia de un distribuidor adecuado de caudales y de una zona de relleno inerte a la entrada del reactor, y teniendo en cuenta la elevada relación d_T/d_p , se consideró razonable representar la distribución radial de velocidades mediante un perfil uniforme.

Por otra parte, debido al bajo contenido de impurezas a hidrogenar, los efectos térmicos originados por las reacciones químicas son moderados. Esta situación conduce a que el modo habitual de operación sea adiabático (Saroha & Nigam, 1996), no dando origen a la presencia de gradientes radiales de temperatura.

Con base en estas condiciones, gradientes radiales de velocidad y temperatura nulos, se concluye que la composición de ambas fases es uniforme en cualquier sección transversal del lecho.

A los fines de evaluar si el mecanismo de mezclado en sentido longitudinal es significativo, se diagnosticarán las desviaciones al Flujo Pistón mediante el Modelo de la Dispersión Axial.

Una revisión actualizada de las correlaciones disponibles para el cálculo de los número de Peclet intrínsecos de las fases líquida y vapor, Pe_P^L y Pe_P^V , ha sido realizada en el trabajo de Zhukova *et al.* (1990). A partir de la comparación de los modelos revisados, estos autores concluyen que las ecuaciones propuestas por Sater & Levenspiel (1966) para ambas fases producen la mayor desviación respecto del Flujo Pistón y por consiguiente son recomendadas para un diagnóstico conservativo;

$$Pe_P^V = 5.85 \cdot 10^{-2} (a_p d_p)^{2.58} Re_V^{-0.184} 10^{2.59 \cdot 10^{-3} Re_L}, \quad (I.7)$$

$$Pe_P^L = 7.5 \cdot 10^{-3} Re_L^{0.703}. \quad (I.8)$$

Los valores de Pe_P^L y Pe_P^V , calculados en función de los números de Reynolds del líquido y del vapor presentados en la Tabla I.2, resultan $\cong 0.5$ y 0.08 , respectivamente.

En cualquiera de las situaciones de análisis relevadas en la simulación, la relación L_R/d_p resultó mayor que $3 \cdot 10^3$. Multiplicando los valores de Pe_P obtenidos para cada fase por $L_R/d_p = 3 \cdot 10^3$, se obtienen los siguientes valores mínimos de números de Peclet característicos del reactor: $Pe^L = 1500$, fase líquida, y $Pe^V = 240$ para la fase vapor.

En vista de los elevados valores de Pe^L y Pe^V estimados, se concluye que la contribución de un mecanismo dispersivo al transporte axial de materia es despreciable frente al transporte convectivo.

A partir de las conclusiones alcanzadas: perfiles radiales de velocidad, temperatura y concentración uniformes, y mezclado axial despreciable, se juzga razonable adoptar el modelo de **Flujo Pistón** para representar la estructura de flujo de ambas fases.

I.2 TRANSPORTE DE MATERIA Y TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.

I.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA EXTERNO.

El acceso de los reactivos líquidos — viz. hidrocarburos insaturados —, y del reactivo gaseoso H_2 a la pastilla catalítica requiere del transporte de materia de los mismos a través de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido.

A continuación se presentarán las correlaciones empleadas para el cálculo de los coeficientes de transporte de materia en la película de vapor, κ^V , y en las películas líquidas de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, κ^L y κ^{LS} respectivamente.

A los fines prácticos, resultará suficiente considerar sólo dos coeficientes binarios: un coeficiente de transporte de H_2 en la mezcla C_4 's, y un único coeficiente para todos los hidrocarburos en la mezcla

líquida (*cfr.* II.1.3).

También se incluirá el análisis que condujo a adoptar únicamente correlaciones propuestas para régimen “ trickle ”, a pesar del hecho que, tal como fuera adelantado en I.1.1, la situación fluidodinámica es variable y tres patrones de flujo son posibles: “ trickle ”, pulsante y burbuja.

1.2.1.1 Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película de Vapor.

Es generalmente aceptado en la literatura que la caída de concentración en la película de vapor puede ser ignorada debido a la baja solubilidad del reactivo gaseoso, H₂, en la fase líquida (Hoffman, 1978; Sie & Krishna, 1998).

Dicha suposición será verificada de manera cuantitativa en el Capítulo II, en el cual se desarrollará el modelo empleado en la simulación. Su mención en este punto tiene por objeto explicar el motivo por el cual no se compararán las predicciones de κ^V para los distintos regímenes fluidodinámicos. En efecto, los resultados numéricos de la simulación fueron obtenidos considerando gradientes de concentración nulos en la película de vapor, y la estimación de κ^V fue realizada al sólo efecto de comprobar que las limitaciones difusionales en el vapor son irrelevantes.

El coeficiente de transporte κ^V se estimó mediante la correlación de [Dhingra et al.](#) (1984)

$$\text{Sh}^V = 4 \left(1 + 0.7 \text{Re}_V^{0.2} \sqrt[3]{\text{Sc}^V} \right) + 0.6 \text{Re}_V^{0.7} \sqrt[3]{\text{Sc}^V}. \quad (\text{I.9})$$

Los coeficientes de transporte, estimados para las condiciones operativas de la [Tabla I.1](#) y propiedades de la [Tabla I.2](#), resultaron: $\kappa_{\text{H}_2}^V = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$ y $\kappa_{\text{HC}}^V = 5.9 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$.

1.2.1.2 Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Vapor: Película Líquida.

[Fukushima & Kusaka](#) (1977b) proponen una única expresión para la estimación del coeficiente de transporte de materia κ^L , válida para los tres patrones de flujo posibles en el sistema: “ trickle ”, pulsante y burbuja. Dado que el parámetro de interés es el coeficiente volumétrico, ($\kappa^L a_{VL}$), el empleo de dicha correlación adjudicará la diferencia entre las velocidades de transporte de materia correspondientes a cada patrón de flujo al área interfacial líquido-vapor, a_{VL} , estimada también con las expresiones de [Fukushima & Kusaka](#) (1977a).

Las estimaciones del área interfacial, calculadas con las correlaciones propuestas para los regímenes pulsante y “ trickle ”, se compararán situando al sistema en condiciones correspondientes al patrón de flujo pulsante. Para ello, se estableció el caudal molar de alimentación de H₂ en un valor elevado, $\cong 3$ veces el valor de la [Tabla I.1](#). En esta situación, el área interfacial obtenida para régimen pulsante resultó un **23 %** mayor que la predicha con la expresión para régimen “ trickle ”.

Por otro lado, los valores de a_{VL} fueron estimados mediante las ecuaciones correspondientes a los flujos tipo “ trickle ” y burbuja en condiciones de bajos caudales de vapor, en las cuales se establece el régimen burbuja. En este caso las estimaciones de a_{VL} presentaron una diferencia del **30 %**, resultando mayor la estimación correspondiente al flujo “ trickle ”.

A partir de estos resultados, se juzgó razonable emplear una única correlación para el cálculo del área interfacial, adoptando la correspondiente al régimen “ trickle ” cuyos valores son intermedios en todo el rango de análisis abarcado.

En consecuencia, empleando las correlaciones seleccionadas para el cálculo de a_{VL} , Fukushima & Kusaka (1977a) correspondiente al patrón de flujo “ trickle ”, y para el cálculo de κ^L , Fukushima & Kusaka (1977b), aplicadas a pastillas esféricas, resulta:

$$\frac{(\kappa^L a_{VL}) d_p^2}{D^L} = 2.5 (1 - \beta) Re_L^{0.73} Re_V^{1/5} \sqrt{Sc^L} \left(\frac{d_p}{d_T} \right)^{0.2} \quad (I.10)$$

Los valores de los coeficientes volumétricos binarios, calculados con los datos de las Tablas I.1 y I.2, resultaron $\kappa_{H_2}^L a_{VL} = 7.8 \cdot 10^{-1} s^{-1}$ y $\kappa_{HC}^L a_{VL} = 5.2 \cdot 10^{-1} s^{-1}$ para el H_2 y los C_4 's, respectivamente.

1.2.1.3 Transporte de Materia en la Interfase Líquido-Sólido.

Los coeficientes de transporte de materia líquido-sólido correspondientes a los regímenes pulsante, “ trickle ” y burbuja fueron calculados mediante las correlaciones propuestas en el trabajo de Rao & Drinkenburg (1985).

En el caso específico de régimen “ trickle ” la ecuación predictiva resulta:

$$Sh^{LS} = 0.24 (Re_L^*)^{0.75} \sqrt[3]{Sc^L} \quad (I.11)$$

En este caso, se compararon las estimaciones de κ^{LS} , obtenidas con las correlaciones indicadas para cada patrón de flujo, en todo el rango de caudales empleado en este estudio. La máxima diferencia calculada resultó del 20 %; valor que avala el empleo de la correlación perteneciente al régimen “ trickle ” como única ecuación para la predicción de κ^{LS} .

Los valores de κ^{LS} , estimados en las “ condiciones típicas ” de la Tabla I.1, resultaron $1.2 \cdot 10^{-3} m/s$ y $7.0 \cdot 10^{-4} m/s$ para el H_2 y los hidrocarburos respectivamente.

Teniendo en cuenta la condición de eficiencia de mojado externa completa, el área para el transporte de materia en la interfase líquido-sólido por unidad de volumen de lecho es directamente $a_p = 1.2 \cdot 10^3 m^{-1}$.

1.2.2 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFACES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO.

En la literatura sobre procesos en reactores trifásicos existe un completo acuerdo en considerar que la magnitud de los gradientes de temperatura en las interfaces son irrelevantes y, por lo tanto, los modelos se formulan considerando equilibrio térmico entre las fases (Saroha & Nigam, 1996).

El modelo de la unidad de purificación que se desarrollará en el próximo Capítulo permite verificar cuantitativamente dicha hipótesis.

A tal fin, es necesario disponer de correlaciones para evaluar los coeficientes de transferencia de calor en las películas de vapor y líquido de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, h_v h_{LS} respectivamente (*cfr.* II.1.6).

Dado que no se encuentran disponibles en la bibliografía correlaciones para estimar h_{LS} en un reactor “ trickle ”, dicho coeficiente de transferencia será aproximado mediante la correlación propuesta por [Dhingra et al.](#) (1984):

$$Nu = 4 \left(1 + 0.7 Re^{0.2} Pr^{1/3} \right) + 0.6 Re^{0.7} Pr^{1/3}, \quad (I.12)$$

en la cual los números de Nusselt, Nu, Reynolds, Re, y Prandtl, Pr, deben calcularse con las propiedades de las fases líquida o vapor según corresponda.

Los coeficientes de transferencia de energía, estimados para las condiciones operativas de la [Tabla I.1](#), resultaron $h_v = 175 \text{ W / (m}^2 \text{ K)}$ y $h_{LS} = 2229 \text{ W / (m}^2 \text{ K)}$. Ambos valores fueron obtenidos empleando la conductividad térmica de los hidrocarburos en cada fase informada en la [Tabla I.2](#).

I.2.3 PROCESOS DE TRANSFERENCIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA.

Los valores de los parámetros cinéticos empleados en la simulación corresponden a valores efectivos de velocidad de reacción en la pastilla obtenidos a partir de la regresión de los datos experimentales de la hidrogenación de 1,3-butadieno y 1-buteno (*cfr.* I.3.2.3).

Por tal motivo, las resistencias en el interior de la pastilla catalítica, inherentes a los procesos de transporte de materia y transferencia de energía, no fueron incluidas explícitamente en el modelo empleado en la simulación.

I.3 INFORMACIÓN CINÉTICA.

El desarrollo de un modelo para el análisis de la performance de una unidad industrial de purificación de 1-buteno requiere disponer de un conjunto de expresiones cinéticas, y de los valores de sus parámetros. Respecto de los valores de los parámetros cinéticos, es necesario remarcar que aunque la literatura abierta sobre hidrogenación de C_4 's insaturados es abundante, no se dispone de los valores requeridos del conjunto de parámetros correspondientes a las reacciones del esquema global.

Por tal motivo, para determinar los parámetros cinéticos propios del 1,3-butadieno y de los n-butenos, se llevaron a cabo un conjunto de experiencias. El resto de los parámetros, correspondientes al 1-butino y al H_2 , fueron calculados mediante datos cinéticos reportados en la bibliografía. La obtención de los parámetros cinéticos reunidos de esta manera será fundamentada a continuación.

El objetivo del análisis de simulación es estudiar la influencia de las variables operativas sobre la performance del proceso, atendiendo con particular énfasis a la selectividad del mismo. Dado que la selectividad de la operación es significativamente sensible a las características cinéticas de las reacciones del 1,3-butadieno y del 1-buteno, los parámetros de dichas reacciones fueron estimados mediante la regresión de datos experimentales propios.

En lo atinente a los parámetros cinéticos del 1-buteno, cabe adelantar que éstos tienen una incidencia importante sobre la masa de catalizador, aunque resultan prácticamente irrelevantes para la selectividad del proceso. Por consiguiente, se juzgó satisfactorio a los fines declarados de la simulación, calcular sus valores mediante datos experimentales recopilados de la literatura.

1.3.1 MODELO CINÉTICO.

1.3.1.1 Esquema Global de Reacciones.

El esquema global de reacciones empleado en la simulación fue adoptado de la literatura. Este esquema, representado en la [Figura I.1](#), resulta de las consideraciones que se discutirán a continuación.

En primer lugar, es necesario aclarar que ambos 2-butenos, cis y trans, son considerados conjuntamente a los fines de contabilizar su formación a partir tanto de 1,3-butadieno como de 1-buteno. Dado que las isomerizaciones del 1-buteno fueron consideradas irreversibles, característica que se justificará a continuación, y siendo la evaluación de las pérdidas de 1-buteno el objetivo central de la simulación, no se requiere la identificación de cada uno de los 2-butenos. A su vez, tampoco será necesario distinguir entre los isómeros cis y trans para calcular la conversión total de la impureza 1,3-butadieno.

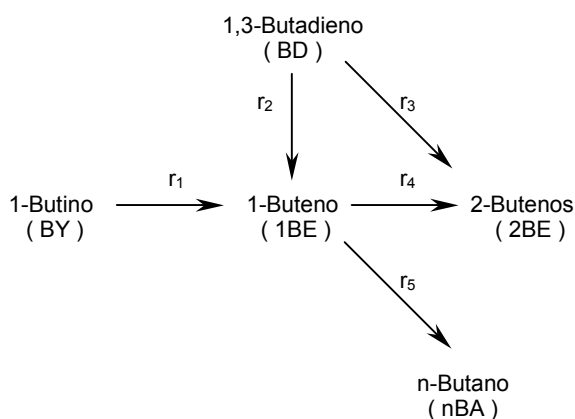


Figura I.1. Esquema global de reacciones empleado en la simulación del reactor industrial de purificación de 1-buteno.

Resultados experimentales de la hidrogenación de 1-buteno sobre Pd en fase vapor ([Hub et al.](#), 1998) y en fase líquida ([Boitiaux et al.](#), 1983), ponen en evidencia que el producto inicial de reacción es sólo el 1-buteno. Por consiguiente, una única reacción de hidrogenación a 1-buteno fue postulada para representar el consumo de 1-buteno; la cual fue considerada irreversible como consecuencia de que la formación de 1-buteno se encuentra termodinámicamente favorecida.

Datos cinéticos de la hidrogenación de 1,3-butadieno empleando catalizadores de Pd/Al₂O₃ informados en la literatura (e.g. [Bond & Wells](#), 1963; [Boitiaux et al.](#) 1985b), exhiben una completa selectividad inicial a n-butenos con una formación de n-butano despreciable; observación verificada en las experiencias de esta Tesis. En consecuencia, en el esquema cinético de la [Figura I.1](#) la hidrogenación de la diolefina produce sólo 1-buteno y 2-butenos en paralelo. Estas reacciones fueron consideradas

irreversibles dado que la producción de los n-butenos a partir de 1,3-butadieno se encuentra termodinámicamente favorecida.

Los tres n-butenos proceden mediante su hidrogenación a formar n-butano. Sin embargo, ha sido observado por diversos investigadores (Boitiaux *et al.*, 1985b; Derrien, 1986) que el 1-buteno inhibe la reacción de los 2-butenos, los cuales comienzan a hidrogenarse recién cuando la relación entre la concentración del 1-buteno respecto de la de los 2-butenos es suficientemente baja. Este hecho fue verificado en nuestras experiencias, en las cuales no se observa un consumo neto de los 2-butenos para valores de dicha relación mayores que **0.20**, ver **Figura I.2**. Dado que en la totalidad de las situaciones planteadas en el análisis numérico del reactor comercial de purificación de 1-buteno, la relación entre la concentración de 1-buteno a 2-butenos resultó mayor que **0.25**, se juzgó acertado considerar que sólo el 1-buteno contribuye, irreversiblemente, a la generación de n-butano.

Las reacciones de migración de la doble ligadura favorecen termodinámicamente la producción de los 2-butenos. Las relaciones de equilibrio entre 1-buteno : cis 2-buteno : trans 2-buteno en fase líquida a la temperatura de operación de los sistemas industriales es aproximadamente **1 : 10 : 30**. Por tal motivo, la isomerización de 1-buteno a 2-butenos, ha sido considerada irreversible; en acuerdo con los esquemas de reacción propuestos por otros autores (Goetz *et al.*, 1997; Boitiaux *et al.*, 1985b).

1.3.1.2 Expresiones Cinéticas.

De acuerdo a las características de las reacciones globales del esquema de la **Figura I.1**, se propusieron expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood para llevar a cabo la simulación, ver **Tabla I.3**. Estas expresiones fueron adoptadas del trabajo de Boitiaux *et al.* (1985b) y empleadas en otros trabajos de hidrogenación selectiva de 1,3-butadieno en fase líquida (Vergel *et al.*, 1995).

Mediante la observación de las ecuaciones de velocidad de reacción de la **Tabla I.3** puede anotarse que si la concentración de un hidrocarburo insaturado es suficientemente alta, sus reacciones procederán en orden cero respecto de su propia concentración.

La función de inhibición de la expresiones cinéticas implica la adsorción no competitiva entre el H₂ y los hidrocarburos saturados (Boitiaux *et al.*, 1987a; Kripylo *et al.*, 1975).

La formulación del término de inhibición de los hidrocarburos se basa en la suposición de que los hidrocarburos insaturados cubren completamente la superficie activa del catalizador. Esta hipótesis es normalmente aceptada en fase líquida, a presiones sobre la atmosférica y conversiones moderadas de las sustancias insaturadas (Boitiaux *et al.*, 1985b).

La funcionalidad de las expresiones cinéticas respecto del H₂ es la misma para todas las reacciones del esquema global. Por consiguiente, eventuales modificaciones en el contenido de H₂ disuelto no producirán cambios relativos de velocidad entre las reacciones postuladas.

Tabla I.3. Expresiones cinéticas correspondientes al esquema global de la **Figura I.1**.

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_1 x_{BY} x_{H_2}}{DEN} & r_4 &= \frac{k_4 x_{1BE} x_{H_2}}{DEN} \\
 r_2 &= \frac{k_2 x_{BD} x_{H_2}}{DEN} & r_5 &= \frac{k_5 x_{1BE} x_{H_2}}{DEN} \\
 r_3 &= \frac{k_3 x_{BD} x_{H_2}}{DEN} & DEN &= \left(K_{BY}^{ad} x_{BY} + K_{BD}^{ad} x_{BD} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE} \right) \left(1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2} \right)
 \end{aligned}$$

I.3.2 EXPERIENCIAS DE HIDROGENACIÓN DE 1,3-BUTADIENO EN PRESENCIA DE 1-BUTENO EN FASE LÍQUIDA.

I.3.2.1 Parte Experimental.

Se emplearon tres catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃ cuyas características se informan en la [Tabla I.4](#). En estos catalizadores, sólo una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla es impregnada con Pd — catalizador tipo “ cáscara de huevo ” —.

Tabla I.4. Características de los catalizadores comerciales empleados en las experiencias.

CATALIZADOR	CONTENIDO DE Pd	FORMA	DIÁMETRO
MEB ^[£]	0.3 % en peso	esférica	3.2 mm
MDC ^[£]	0.3 % en peso	esférica	3.2 mm
PLD	0.2 % en peso	esférica	2.5 mm

[£] Los catalizadores MEB y MDC fueron provistos por el mismo fabricante sin especificar la diferencia entre ellos.

Los reactivos gaseosos 1,3-butadieno (Alphagaz **99.0 %**) y 1-buteno (Alphagaz **99.0 %**), y el n-hexano (Carlo Erba HPLC **97 %**) utilizado como solvente, fueron puestos en contacto con Tamiz Molecular 4A UOP previo a su empleo en las experiencias. H₂ (AGA **99.999 %**) y N₂ (AGA **99.999 %**) circularon a través de un circuito de purificación consistente en un lecho de sacrificio relleno con catalizador, una trampa de O₂ Alltech y Tamiz Molecular 4A UOP.

Los experimentos fueron llevados a cabo en condiciones típicas de la operación industrial: fase líquida, a **40 °C** para el catalizador MEB y **50 °C** para los catalizadores MDC y PLD, **10 atm** de presión total, presión parcial de H₂ igual a **9.2 atm**, fracción molar de 1,3-butadieno y 1-buteno en fase líquida iguales a **10 %** y **1 %**.

En las experiencias se alcanzaron niveles altos de conversión de 1,3-butadieno, normalmente no explorados en la mayoría de los estudios cinéticos. El comportamiento del sistema en presencia de trazas de la diolefina resultan de esencial interés, pues, las reacciones consecutivas del 1-buteno que producen la pérdida de selectividad, son predominantes a altas conversiones de 1,3-butadieno.

Las mediciones cinéticas fueron realizadas en un reactor discontinuo del tipo “ slurry ”, agitado mecánicamente y que permite un intenso burbujeo de la fase vapor en la mezcla líquida; esquema empleado usualmente en el laboratorio (Mills *et al.*, 1992).

El volumen de mezcla líquida contenida en el reactor resultó de **87 ml** y los ensayos se realizaron con una velocidad de agitación de **800 rpm**. Se empleó una masa de catalizador de **200 mg** con un diámetro medio de pastilla molida de **750 μm** .

Durante la experiencia, el H_2 es alimentado al sistema mediante un regulador que mantiene constante la presión total de operación, de manera tal que se lleva a cabo una reposición continua de H_2 al sistema a medida que se consume por reacción. La fracción molar de H_2 disuelta se calculó a partir de la composición de la fase vapor, determinada por cromatografía, suponiendo la existencia de equilibrio líquido-vapor. A tal fin se empleó la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave modificada por Graboski & Daubert (1979) para mezclas que contienen H_2 . En las condiciones de experimentación previamente detalladas, la fracción molar de H_2 disuelta en la mezcla líquida resultó igual a **0.805 %**.

Cada ensayo se inició con la reducción en fase gaseosa del catalizador molido alojado en el reactor. Para ello se empleó una corriente de N_2 (**78 %**)- H_2 (**22 %**) a **54 °C** durante **9** horas.

A continuación, se carga n-hexano y se hace circular sucesivamente 1,3-butadieno y 1-buteno hasta disolver las cantidades deseadas.

Finalmente se enciende el dispositivo de agitación, se establece la temperatura de operación en su valor deseado, se abre la admisión de H_2 y se inicia la reacción.

El contenido de hidrocarburos de las muestras líquidas: 1,3-butadieno, 1-buteno, cis y trans 2-buteno, n-butano y n-hexano, fue determinado en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con detector FID, equipado con una columna de 7' de largo y 2 mm de diámetro rellena con ácido pícrico al **0.19 %** sobre Graphpac **80 – 100** mesh. La temperatura del inyector se fijó en **150 °C**. La separación de los C_4 's se obtuvo a temperatura ambiente. Para evacuar rápidamente el n-hexano, una vez separados los C_4 's se invirtió el flujo en la columna cromatográfica y se aplicó una rampa de **32 °C/min** hasta alcanzar **90 °C**.

1.3.2.2 Resultados Experimentales.

En la **Figura 1.2** se muestran los resultados de los ensayos correspondientes a cada catalizador, pudiendo observarse las siguientes características comunes a los tres catalizadores.

Para un contenido inicial de 1,3-butadieno y de 1-buteno de aproximadamente **1 %** y **10 %** molar respectivamente, se observa un consumo neto de ambos reactivos iniciales.

Para los menores contenidos de 1-buteno no se observa un consumo neto de los 2-butenos, resultado que justifica no haber incorporado la hidrogenación de estos últimos en el modelo cinético.

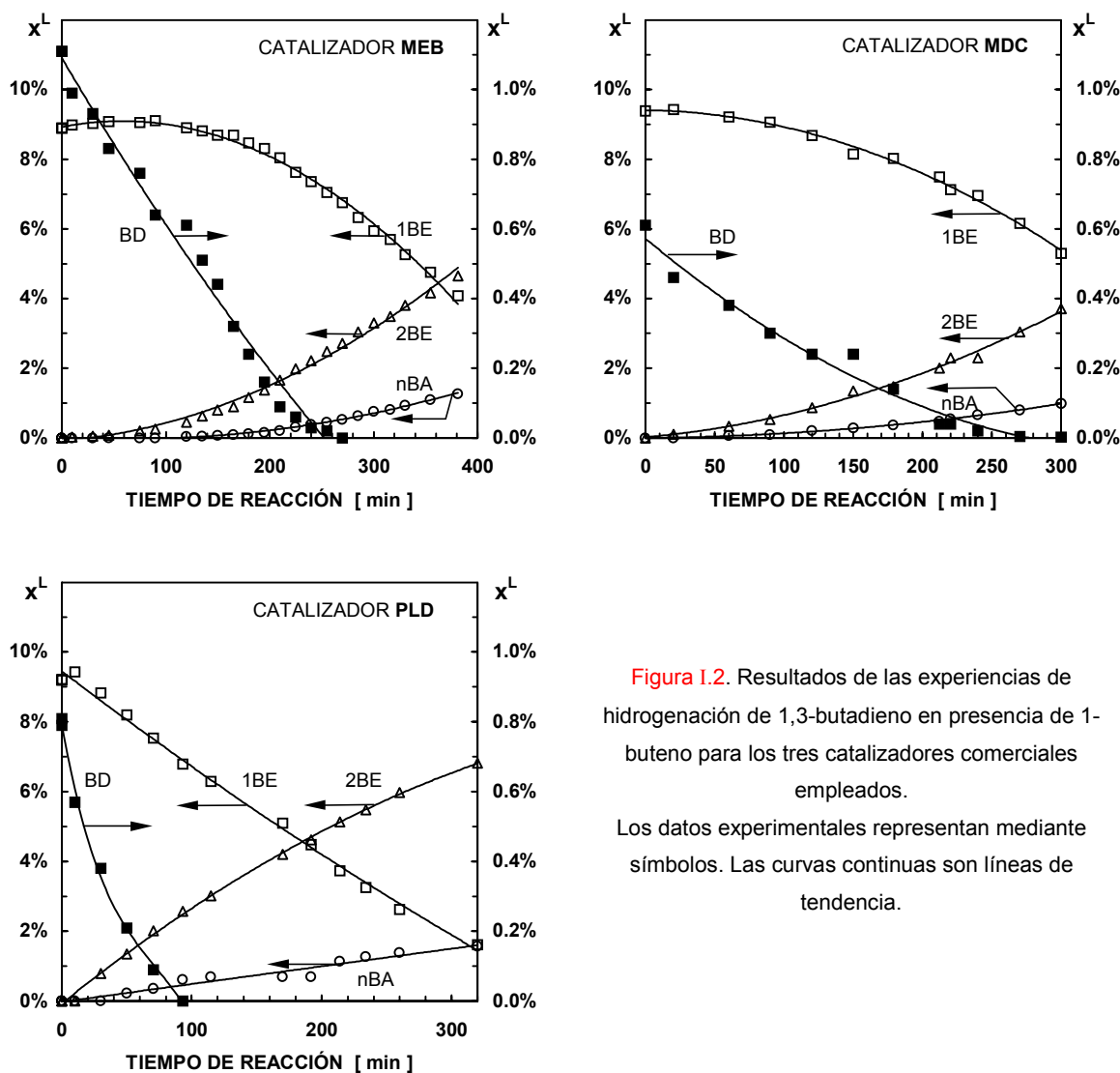


Figura 1.2. Resultados de las experiencias de hidrogenación de 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno para los tres catalizadores comerciales empleados. Los datos experimentales representan mediante símbolos. Las curvas continuas son líneas de tendencia.

Puede observarse que para los mayores tiempos de reacción, *i.e.* menores concentraciones de 1-buteno, la velocidad de consumo del 1-buteno es aproximadamente constante, indicando una velocidad de reacción de orden cero respecto del mismo. Por consiguiente, es válido suponer que la superficie activa ha estado saturada con los hidrocarburos insaturados durante toda la experiencia.

1.3.2.3 Análisis de Regresión de los Datos Experimentales.

El modelo empleado en el análisis de regresión no incluyó las resistencias internas al transporte de materia. Los parámetros cinéticos efectivos así determinados pueden ser usados directamente en el análisis numérico de la unidad industrial, dado que en el modelo del reactor industrial tampoco se ha incluido la eventual presencia de gradientes de concentración en el interior del catalizador.

A los fines de emplear con validez los parámetros efectivos en la simulación, debe asegurarse que

la magnitud de las limitaciones difusionales internas en la pastilla original, que servirá de relleno en el reactor industrial, serán las mismas que las presentes en las pastillas molidas del sistema experimental. Por ello, se destaca que el tamaño de las pastillas molidas del reactor “ slurry ”, **600 μm – 900 μm** , es considerablemente mayor que el espesor de capa activa, \cong **100 μm** , de la pastilla original de los catalizadores empleados. De esta manera, la pastilla molida ha preservado la longitud de difusión a través de la cual se desarrollan los gradientes de concentración en la pastilla de catalizador entera.

El enfoque previamente descrito no puede ser aplicado al tratamiento de las resistencias difusionales externas pues la fluidodinámica del reactor experimental, sistema “ slurry ”, es totalmente diferente de la correspondiente al régimen “ trickle ” del reactor comercial. Por consiguiente, las limitaciones externas al transporte de materia de los tres reactivos iniciales — *viz.* H_2 , 1,3-butadieno y 1-buteno — fueron incluidas en el modelo cinético empleado en el análisis de regresión.

Los coeficientes de transporte de materia en la película líquido-sólido fueron evaluados mediante la correlación de [Levins & Glastonbury](#) (1972), recomendada por [Ramachandran & Chaudhari](#) (1983) para sistemas “ slurry ” agitados mecánicamente en los cuales existe un importante efecto de mezclado por la dispersión de burbujas en el líquido. Los resultados de la regresión confirmaron la presencia de relevantes gradientes de concentración líquido-sólido. Por ejemplo, para el H_2 se computaron caídas de concentración en la película líquida que rodea las pastillas molidas de un **40 %** respecto del valor en el seno del líquido.

El análisis de regresión fue llevado a cabo mediante el empleo del conjunto de programas GREPAK ([Stewart et al.](#), 1992) para la regresión de sistemas de datos multirespuesta (*cfr.* VIII.1.1).

Dado que en las expresiones cinéticas de la **Tabla I.3** se ha supuesto que la superficie catalítica se encuentra saturada con los hidrocarburos insaturados sólo es posible determinar las relaciones entre las constantes de adsorción del 1,3-butadieno y del 1-buteno. Por ello, los numeradores de las ecuaciones de velocidad de reacción y la función de inhibición de los hidrocarburos se dividieron por K_{1BE}^{ad} , evitando incluir a ésta como un parámetro adicional. En consecuencia, la constante de adsorción del 1,3-butadieno que se determinó debe ser considerada como un valor relativo a la del 1-buteno.

En la **Tabla I.5** se listan los valores de los parámetros cinéticos correspondientes al catalizador MDC; material catalítico con base en el cual se obtuvieron la mayoría de los resultados del análisis del funcionamiento del reactor industrial.

La inclusión de las limitaciones difusionales externas permitieron calcular la velocidad de reacción con la composición correspondiente a la superficie del catalizador. Por tal motivo, las fracciones molares de H_2 que intervienen en la **Tabla I.5** corresponden al valor computado en la superficies de las pastillas catalíticas.

Dado que las experiencias fueron realizadas manteniendo constante la presión de H_2 , no fue posible determinar la constante de adsorción del mismo. Por ello, los coeficientes cinéticos calculados incluyen la función de inhibición del H_2 como un factor constante. En el título siguiente se estimará $K_{\text{H}_2}^{ad}$ a partir de datos experimentales de bibliografía. Este dato, junto con los valores $x_{\text{H}_2}^C$ calculados para los

ensayos realizados, permitieron discriminar la función de inhibición del H₂ en las expresiones cinéticas.

Tabla I.5. Valores modales de los parámetros cinéticos correspondientes al catalizador MDC.

$\frac{k_2}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 5.603 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$\frac{k_4}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 1.806 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$
$\frac{k_3}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 2.290 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$\frac{k_5}{1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^C} = 5.571 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{kg s})$
$K_{BD}^{ad} = 8.863 \cdot 10^1$	$K_{1BE}^{ad} = 1 \text{ (fijo)}$

En la **Figura I.3** se comparan los datos experimentales, correspondientes al material MDC, con los valores estimados por el modelo, verificándose un buen acuerdo entre ambos.

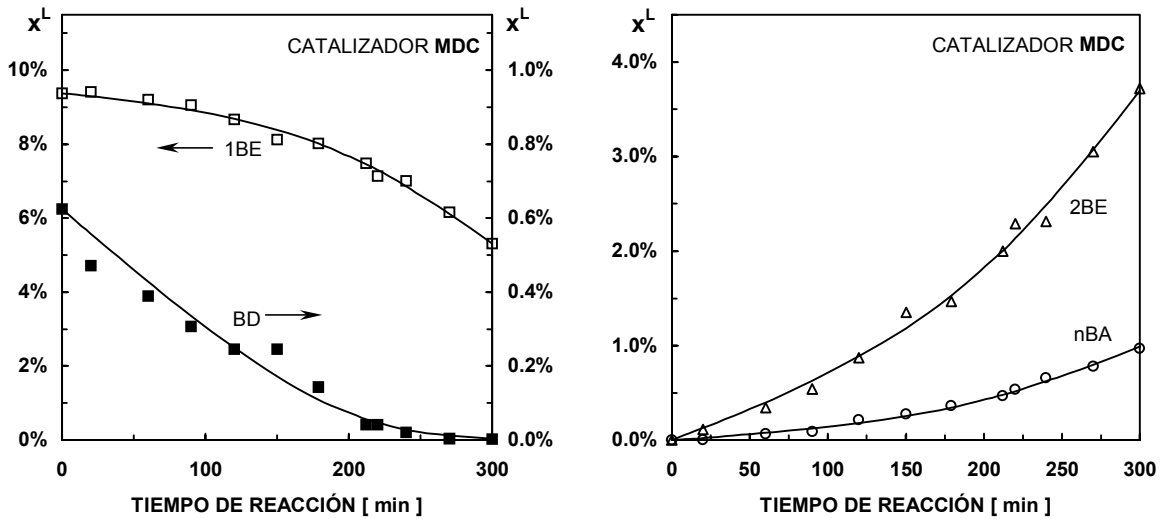


Figura I.3. Comparación entre los datos experimentales correspondientes al catalizador MDC, identificados mediante símbolos, y sus estimaciones, representadas por curvas continuas.

Un análisis similar permitió evaluar los parámetros cinéticos de los otros dos catalizadores. En la **Tabla I.6** se han ordenado los tres catalizadores de acuerdo a sus selectividades, definidas como la relación entre los coeficientes cinéticos de la isomerización e hidrogenación de 1-buteno respecto de los de la hidrogenación de 1,3-butadieno: $[k_4 / (k_2 + k_3)]$ y $[k_5 / (k_2 + k_3)]$, respectivamente. Se observa que el material MEB ofrece una selectividad sustancialmente mejor en lo que respecta a la hidrogenación y a la isomerización de 1-buteno, y el catalizador MDC es superior al PLD respecto al consumo de 1-buteno por isomerización.

Tabla I.6. Indicadores de selectividad de los catalizadores empleados en las experiencias.

DENOMINACIÓN	$k_4 / (k_2 + k_3)$	$k_5 / (k_2 + k_3)$
MEB	$1.638 \cdot 10^{-2}$	$5.154 \cdot 10^{-3}$
MDC	$6.334 \cdot 10^{-2}$	$1.954 \cdot 10^{-2}$
PLD	$9.204 \cdot 10^{-2}$	$1.917 \cdot 10^{-2}$

1.3.3 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEADOS EN EL MODELO DEL REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

1.3.3.1 Cálculo del Coeficiente Cinético de Hidrogenación del 1-Butino y de las Constantes de Adsorción del 1-Butino y del Hidrógeno.

Vasudevan (1982) reportó un extenso conjunto de datos de hidrogenación de 1-butino, 1,3-butadieno y 1-buteno en fase líquida sobre catalizadores de Pd/Al₂O₃. Estas ensayos fueron llevados a cabo en un sistema discontinuo midiendo el consumo de H₂ en función del tiempo de reacción.

Mediante un conjunto de estos resultados experimentales, se calculó la constante de adsorción de H₂ correspondiente a las expresiones cinéticas de la Tabla I.3, resultando igual a $K_{H_2}^{ad} = 77$.

Los parámetros cinéticos del 1-butino fueron estimados a partir de los datos experimentales, informados en la fuente mencionada, correspondientes a ensayos de hidrogenación de 1-butino y 1,3-butadieno en los cuales se empleó un catalizador con un contenido de Pd de 0.33 % en peso.

Comparando las expresiones de la velocidad de hidrogenación del 1-butino respecto del 1,3-butadieno resulta (ver Tabla I.3)

$$\frac{r_1}{r_2 + r_3} = \frac{k_1 x_{BY}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L}; \quad (I.13)$$

en la cual se ha considerado que las eventuales limitaciones difusionales externas afectan de manera similar al 1-butino y al 1,3-butadieno, de manera tal que la relación entre la concentración de ambos compuestos en la fase líquida y sobre la superficie del catalizador es aproximadamente la misma.

Teniendo en cuenta que las experiencias realizadas por Vasudevan (1982) fueron llevadas a cabo en un sistema discontinuo, la Ec. (I.13) corresponde a la relación entre el balance de materia del 1-butino respecto del balance del 1,3-butadieno,

$$\frac{dx_{BY}^L}{dx_{BD}^L} = \frac{k_1 x_{BY}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L}. \quad (I.14)$$

La Ec. (I.14) puede ser directamente integrada para dar

$$\ln \left[\frac{x_{BY}^L(t)}{x_{BY}^L(t=0)} \right] = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} \ln \left[\frac{x_{BD}^L(t)}{x_{BD}^L(t=0)} \right]. \quad (I.15)$$

La Ec. (1.15) fue empleada para obtener $k_1/(k_1 + k_2)$ mediante la regresión lineal del conjunto de datos experimentales seleccionados, resultando

$$\frac{k_1}{(k_2 + k_3)} = 12. \quad (1.16)$$

Vasudevan (1982) informa el siguiente valor para la relación

$$\frac{\frac{k_1}{K_{BY}^{ad}}}{\frac{k_2 + k_3}{K_{BD}^{ad}}} = \frac{1}{13.75} \quad (1.17)$$

A partir de las Ecs. (1.16) y (1.17) pueden obtenerse las siguientes relaciones entre los parámetros cinéticos del 1-butino y del 1,3-butadieno:

$$K_{BY}^{ad} = 165 K_{BD}^{ad}, \quad (1.18)$$

y

$$k_1 = 12 (k_2 + k_3); \quad (1.19)$$

en las cuales la constante de adsorción del 1,3-butadieno y los coeficientes cinéticos k_2 y k_3 son los obtenidos mediante los ensayos propios de hidrogenación de 1,3-butadieno y 1-buteno.

1.3.3.2 Conjunto de Parámetros Cinéticos Empleados en el Modelo del Reactor Industrial.

Los valores finales de los parámetros cinéticos correspondientes al catalizador MDC se informan en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Conjunto de parámetros empleados en la simulación del reactor industrial.

$k_1 = 5.451 \cdot 10^{-1} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$k_2 = 8.929 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$k_3 = 3.650 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{kg s})$
$k_4 = 2.878 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/(\text{kg s})$	$k_5 = 8.878 \cdot 10^{-4} \text{ kmol} / (\text{kg s})$	$K_{BY}^{ad} = 1.462 \cdot 10^4$
$K_{BD}^{ad} = 8.863 \cdot 10^1$	$K_{1BE}^{ad} = 1$	$K_{H_2}^{ad} = 7.7 \cdot 10^1$

Con base en los valores informados en la Tabla 1.7 se concluye que el sistema está caracterizado por amplias diferencias en las constantes de adsorción. Esta observación pone en evidencia la elevada selectividad termodinámica de la fase activa a adsorber los hidrocarburos insaturados en el siguiente orden: 1-butino, 1,3-butadieno y 1-buteno; resultado que presenta un completo acuerdo con la información recabada en la bibliografía (Hub *et al.*, 1998).

De acuerdo a esa característica, el 1,3-butadieno comenzará a reaccionar una vez que el 1-butino haya alcanzado una alta conversión, y, a su turno, el 1-buteno requerirá de una transformación casi completa de la diolefina para iniciar su propia hidrogenación e hidro-isomerización.

CONCLUSIONES.

Con base en datos de diseño y variables operativas propias de una unidad comercial, se alcanzó la caracterización fluidodinámica del reactor objeto de la simulación.

Se estimó que resulta posible la existencia de tres regímenes fluidodinámicos: “ trickle ”, burbuja y pulsante. Sin embargo, se adoptó el patrón “ trickle ” como régimen imperante para la selección de las herramientas predictivas. Esta decisión se juzgó razonable debido a que las estimaciones de las propiedades de mayor interés, en particular los coeficientes de transporte de materia, no presentan diferencias significativas entre los valores correspondientes a los tres regímenes mencionados.

Los valores estimados de pérdida de carga, saturación líquida y área interfacial líquido-vapor se encuentran dentro de los rangos usualmente empleados en las unidades comerciales, indicando que los valores de las variables de diseño y operativas empleados resultan adecuados.

Se concluyó que es posible asumir una eficiencia de mojado interna y externa completa, y que es razonable adoptar el modelo de Flujo Pistón para ambas fases fluidas.

A continuación se discutió la información cinética que es necesario incorporar al modelo del reactor.

Con base en el análisis de la bibliografía disponible se adoptó un esquema global de reacciones que contempla: la hidrogenación de 1-butino a 1-buteno, la hidrogenación de 1,3-butadieno a 1-buteno y 2-butenos, y la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno a n-butano y 2-butenos, respectivamente. Todas estas reacciones fueron consideradas irreversibles.

La estimación de los parámetros cinéticos correspondientes a las reacciones de consumo del 1,3-butadieno y 1-buteno fueron realizadas con base en la regresión de datos experimentales propios obtenidos en condiciones próximas a las operativas en reactores industriales, empleando tres catalizadores comerciales. El resto de los parámetros cinéticos fueron calculados a partir de información experimental reportada en la literatura.

Es necesario aclarar que no se considera que las experiencias realizadas constituyan una investigación cinética. La base experimental es limitada y en consecuencia sólo se manifestaron las tendencias de mayor relevancia cuantitativa. Sin embargo, estos ensayos permitieron obtener la información buscada de manera satisfactoria para los objetivos de la simulación.

Respecto del modelo cinético presentado, pueden resaltarse dos aspectos importantes a tener en cuenta en los capítulos siguientes.

Por un lado, el modelo empleado en la obtención de los parámetros cinéticos no incluyó las resistencias difusionales internas. Por tal motivo, los parámetros así obtenidos corresponden a valores efectivos o promedio en la pastilla catalítica.

En segundo lugar, cabe destacar que la característica de selectividad del proceso de hidrogenación selectiva de 1-butino y 1,3-butadieno en presencia de 1-buteno, reside en una significativa diferencia en las capacidad de adsorción de dichos compuestos sobre Pd.

MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR INDUSTRIAL

" A theory is just a model of the universe, or a restricted part of it, and a set of rules that relate quantities in the model to observations that we make. It exists only in our minds, and does not have any other reality (whatever that might mean). A theory is a good theory if it satisfies two requirements: it must accurately describe a large class of observations on the basis of the model that contains only a few arbitrary elements, and it must make definite predictions about the results of future observations ". [Stephen Hawking](#) (1988).

(Agradezco la cita a O.M.M.)

Sección 1. **PLANTEO DEL MODELO DE UN RECTOR DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.**

Sección 2. **FORMULACIÓN DE UN MODELO SIMPLIFICADO.**

El objetivo de este Capítulo es presentar el modelo matemático empleado en la simulación de una unidad industrial de purificación de 1-buteno y el estudio realizado para fundamentar su formulación.

El desarrollo de un modelo plausible para simular la operación de un reactor catalítico de lecho fijo con flujo bifásico de gas y líquido en cocorriente descendente, identificado genéricamente con el nombre " trickle bed ", involucra la descripción de un conjunto de fenómenos relacionados entre sí. En términos

generales, la performance de este tipo de reactores depende no sólo de la velocidad de las reacciones químicas, sino que además, las características fluidodinámicas del sistema y los procesos de transporte de materia y transferencia de energía incidirán sobre el comportamiento de la unidad.

Para abordar el modelado de reactores “ trickle bed ” es usual realizar un conjunto de suposiciones, justificadas por las características del sistema, que permiten definir un modelo simplificado. Por otra parte, los fines a los cuales servirá el modelo contribuyen a decidir cuáles serán los fenómenos relevantes que serán tenidos en cuenta.

En las Secciones I.1 y I.2 del Capítulo I se alcanzó la caracterización de la fluidodinámica del reactor, cuyas conclusiones fundamentales son: adopción del patrón de flujo “ trickle ”, eficiencia de mojado del ciento por ciento y flujo pistón para ambas fases fluidas. También, se presentaron las correlaciones empleadas para el cálculo de los parámetros fluidodinámicos y de transporte. En la Sección I.3 se formuló el modelo cinético y se determinaron los valores de sus parámetros, remarcándose que éstos deben ser considerados como valores efectivos que incluyen la influencia de eventuales gradientes internos. La consecuencia de esta observación es que no serán explícitamente incorporadas al modelo del reactor las resistencias internas al transporte de materia.

El objetivo central de la tarea de simulación será estudiar la selectividad del proceso en relación con las variables operativas — viz. caudales y composición de la alimentación — y con las características cinéticas del catalizador. Al servicio de esta finalidad se consideró satisfactorio plantear un modelo isotérmico del proceso industrial.

A partir de los lineamientos mencionados en los párrafos anteriores se desarrolló inicialmente un modelo en el cual el transporte de materia a través de las interfaces se representó haciendo uso de la aproximación de Maxwell-Stefan ([Krishna & Wesselingh, 1997](#)).

Los resultados obtenidos mediante esta formulación inicial condujeron a la proposición de un modelo simplificado. Éste se basa en una aproximación binaria a la mezcla multicomponente, H_2 por un lado y el conjunto de los C_4 's por otro, y en la proporcionalidad de los flujos de materia a través de la interfase líquido-vapor con la fracción molar en la fase vapor. Una mayor eficiencia numérica y claridad conceptual caracterizan la versión simplificada sin pérdida significativa de precisión en los resultados.

La literatura no es abundante en la modelización de reactores industriales “ trickle bed ” aplicados a la hidrogenación selectiva de cortes de C_4 's ([Vergel et al., 1995](#)). En esta Tesis se ha desarrollado un modelo del sistema mediante el tratamiento riguroso de los fenómenos relevantes del proceso.

II.1 PLANTEO DEL MODELO DE UN REACTOR DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

II.1.1 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN Y CAUDALES A LA ENTRADA DEL LECHO CATALÍTICO.

Los reactores industriales “ trickle bed ” están provistos de un volumen de lecho inerte previo al

lecho catalítico en sí, cuya función es dotar a la mezcla bifásica de un tiempo de residencia suficiente como para alcanzar una distribución radial uniforme antes de ingresar al lecho catalítico (*cfr.* I.1.4.1).

A los fines de calcular la composición y caudales de cada fase fluida, se supondrá que las corrientes gaseosa de H₂ y líquida de C₄'s se mezclan en la zona de entrada inerte y disponen de un tiempo de contacto suficiente para alcanzan el equilibrio de fases antes de ingresar al lecho catalítico.

Se dispone como datos la temperatura, T^(e), presión, P^(e), y caudales molares globales individuales, F_j^(e), en la alimentación al reactor.

El caudal molar global, F^(e), y la composición global de un componente genérico “ j ” en la alimentación, z_j^(e), pueden calcularse a partir de

$$F^{(e)} = \sum_{j=1}^{N_C} F_j^{(e)}, \quad (II.1)$$

y

$$z_j^{(e)} = \frac{F_j^{(e)}}{F^{(e)}}; \quad (II.2)$$

siendo N_C = 6 el número total de especies: H₂, 1-butino, 1,3-butadieno, 1-butenos, 2-butenos, y n-butano.

Sumando los caudales molares de las fases líquida, L^(e), y vapor, V^(e), se obtiene

$$F^{(e)} = L^{(e)} + V^{(e)}. \quad (II.3)$$

Para un componente genérico:

$$F_j^{(e)} = y_j^{(e)} V^{(e)} + x_j^{(e)} L^{(e)}. \quad (II.4)$$

Combinando el balance global (II.3) con el balance individual (II.4) se obtiene

$$y_j^{(e)} = \frac{K_j z_j^{(e)} F^{(e)}}{V^{(e)} (K_j - 1) + F^{(e)}}; \quad (II.5)$$

para lo cual se han relacionado las fracciones molares en las fases líquida, x_j^(e), y vapor, y_j^(e), mediante la constante de equilibrio líquido-vapor:

$$K_j = \frac{y_j^{(e)}}{x_j^{(e)}}. \quad (II.6)$$

Considerando que la suma de las y_j^(e) y de las x_j^(e) sobre todos los componentes debe resultar igual a uno, se deriva

$$\sum_{j=1}^{N_C} \frac{(K_j - 1) z_j^{(e)} F^{(e)}}{V^{(e)} (K_j - 1) + F^{(e)}} = f(V^{(e)}) = 0. \quad (II.7)$$

La resolución de la Ec. (II.7) permite obtener el valor del caudal molar de vapor a la entrada del

lecho catalítico, $V^{(e)}$. Sustituyendo el valor calculado en las Ecs. (II.3) y (II.5) se computan $L^{(e)}$ y las $y_j^{(e)}$, respectivamente. Luego la Ec. (II.4) se resuelve para cada una de las $x_j^{(e)}$.

Las constantes de equilibrio líquido-vapor, K_j , fueron calculadas mediante la ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave modificada por Graboski & Daubert (1979) para ser empleada en mezclas de hidrocarburos que contienen H_2 .

II.1.2 BALANCES DE MATERIA.

Conforme a la hipótesis de Flujo Pistón, las ecuaciones diferenciales de conservación de materia en base molar para cada componente individual “ j ” son:

$$\frac{dF_j}{dM_c} = r_j, \quad j = 1, \dots, N_c \quad (\text{II.8})$$

siendo M_c la masa de catalizador — $M_c = 0$ a la entrada del lecho — y r_j la velocidad neta de producción de la especie “ j ” por unidad de masa de catalizador. Las condiciones de contorno de los balances diferenciales (II.8) son: $F_j|_{M_c=0} = F_j^{(e)}$.

Los grados de avance ξ_i , se definen de acuerdo a las siguientes expresiones estequiométricas:

$$F_j = F_j^{(e)} + \sum_{i=1}^{R_{LI}} \alpha_{ij} \xi_i, \quad (\text{II.9})$$

en la cual α_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente “ j ” en la reacción “ i ” y $R_{LI} = 4$ es el número de reacciones linealmente independientes. Se eligen como reacciones independientes a las cuatro reacciones de hidrogenación de la Figura I.1, mientras que la isomerización entre los n-butenos resulta, en consecuencia, linealmente dependiente. A partir de estas consideraciones estequiométricas, y de las Ecs. (II.8) y (II.9) se pueden escribir los siguientes expresiones diferenciales para los ξ_i ,

$$\frac{d\xi_i}{dM_c} = g_i, \quad i = 1, \dots, R_{LI} \quad (\text{II.10})$$

donde las g_i son las denominadas velocidades efectivas de reacción, que resultan expresadas como se explicita en la Tabla II.1; en la cual las r_i — $i = 1, \dots, 5$ — son las velocidades de las reacciones globales de la Figura I.1. Una presentación formal de la metodología para escribir las combinaciones lineales de reacciones de la Tabla II.1 es descripta por Farina *et al.* (1986). Las Ecs. (II.10) pueden integrarse con las siguientes condiciones de contorno: $\xi_i|_{M_c=0} = 0$.

Tabla II.1. Velocidades efectivas de reacción.

$g_1 = r_1$	$g_2 = r_2 - r_5$
$g_3 = r_3 + r_5$	$g_4 = r_4$

Las Ecs. (II.9) y (II.10) describen la variación de la composición global a lo largo del lecho catalítico. Para describir la composición individual de cada fase fluida es necesario incorporar balances para alguna de ellas en particular. Eligiendo la fase vapor, los caudales individuales variarán según

$$\frac{dV_j}{dM_c} = -\frac{a_{VL}}{\rho_b} N_j^{VL}, \quad j = 1, \dots, N_c \quad (\text{II.11})$$

donde N_j^{VL} es el flujo molar de “ j ” a través de la interfase líquido-vapor. Las condiciones de contorno de los balances diferenciales (II.11) son: $V_j|_{M_c=0} = V_j^{(e)}$.

El caudal molar de la especie “ j ” en la fase líquida se expresará según

$$L_j = F_j - V_j, \quad j = 1, \dots, N_c \quad (\text{II.12})$$

Conociendo los valores de L_j y V_j se podrán calcular en forma inmediata las fracciones molares en cada fase de acuerdo a $x_j^L = L_j / L$ e $y_j^V = V_j / V$.

El sistema de ecuaciones (II.9) – (II.12) requiere evaluar N_j^{VL} y g_i para su resolución. A continuación, se presentarán las expresiones de transporte en la interfase líquido-vapor y líquido-sólido que permitirán calcular N_j^{VL} y el vector de composición sobre la superficie del catalizador, \underline{x}^C , respectivamente. A partir de \underline{x}^C pueden computarse las $g_i(\underline{x}^C)$.

II.1.3 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-VAPOR.

Mediante el empleo de la Teoría de la Doble Película de Lewis & Whitman (Levenspiel, 1988) las etapas de transporte de materia pueden esquematizarse como en la Figura II.1.

Los flujos molares de cada especie a través de la interfase líquido-vapor pueden calcularse a partir de la teoría de Maxwell-Stefan (Krishna & Wesselingh, 1997), aplicada al transporte a través de las películas de vapor y líquida, conjuntamente con la relación de equilibrio líquido-vapor en la interfase:

$$C_T^V \frac{dy_j}{dz_v} = \sum_{k=1}^{N_c} \frac{y_j N_k^{VL} - y_k N_j^{VL}}{D_{kj}^V}, \quad (\text{II.13})$$

$$C_T^L \frac{dx_j}{dz_L} = \sum_{k=1}^{N_c} \frac{x_j N_k^{VL} - x_k N_j^{VL}}{D_{kj}^L}, \quad (\text{II.14})$$

$$K_j = \frac{y_j^{(i)}}{x_j^{(i)}}; \quad (\text{II.15})$$

en las cuales: C_T es la concentración total, D_{kj} los coeficientes de difusión binarios, y los supra-índices “ V ”, “ L ” e (i) indican propiedades del seno del vapor, líquido y de la interfase, respectivamente.

Las Ecs. (II.13) se integran entre $y_j|_{z_v=0} = y_j^V$, y $y_j|_{z_v=\delta_v} = y_j^{(i)}$, y las Ecs. (II.14) entre $x_j|_{z_L=0} = x_j^{(i)}$

y $x_j|_{z_L=\delta_L} = x_j^L$, respectivamente (ver **Figura II.1**).

Puesto que se supone isotermita entre las fases vapor, líquida y la respectiva interfase, $T^V = T^L = T^{(i)}$, las constantes de equilibrio líquido-vapor, Ecs. (**II.15**), resultan especificadas. Más adelante en este Capítulo, se expondrá el análisis de la transferencia de energía en las interfaces que condujo a justificar la condición de equilibrio térmico entre las fases (*cfr.* II.1.6).

La integración de las ecuaciones (**II.13**) y (**II.14**) resulta en un sistema algebraico complejo que no permite explicitar los flujos individuales.

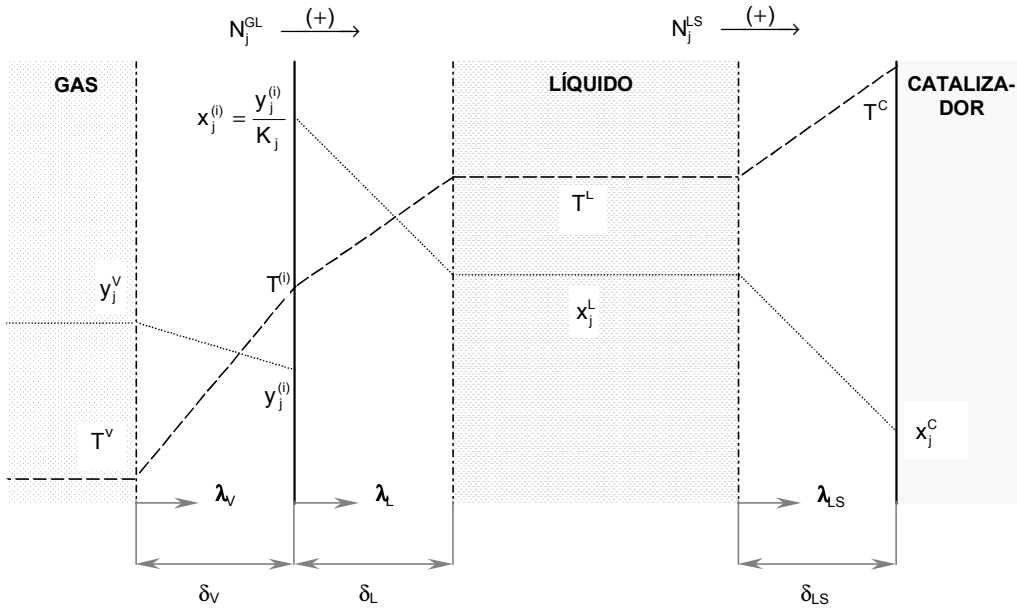


Figura II.1. Procesos de transporte de materia y transferencia de energía en las interfases líquido-vapor y líquido-sólido.

Sin embargo, una importante ventaja se logra considerando que los coeficientes de difusión binarios entre pares de C_4 's son todos iguales, D_{HC} , debido a que involucran hidrocarburos lineales de similares pesos moleculares. Esta misma consideración se realizó para los coeficientes de difusión binarios entre el H_2 y cada uno de los C_4 's, resultando un único coeficiente de difusión para el H_2 , D_{H_2} .

Mediante esta aproximación, la integración de las ecuaciones de Maxwell-Stefan a través de las películas líquida y de vapor a ambos lados de la interfase conduce a:

$$\frac{N_{H_2}^{VL}}{N_T^{VL}} = \frac{y_{H_2}^V - y_{H_2}^{(i)} e^{-\varphi^V}}{1 - e^{-\varphi^V}}, \quad (\text{II.16})$$

$$\frac{N_{H_2}^{VL}}{N_T^{VL}} = \frac{x_{H_2}^{(i)} - x_{H_2}^L e^{-\varphi^L}}{1 - e^{-\varphi^L}}, \quad (\text{II.17})$$

y para un hidrocarburo genérico “j”:

$$\frac{N_j^{VL}}{N_T^{VL}} = \left[\frac{1 - \frac{N_{H_2}^{VL}}{N_T^{VL}}}{(1 - e^{-\Phi^V}) - (y_{H_2}^V - y_{H_2}^{(i)} e^{-\Phi^V})} \right] (y_j^V - y_j^{(i)} e^{-\Phi^V}), \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{N_j^{VL}}{N_T^{VL}} = \left[\frac{1 - \frac{N_{H_2}^{VL}}{N_T^{VL}}}{(1 - e^{-\Phi^L}) - (x_{H_2}^{(i)} - x_{H_2}^L e^{-\Phi^L})} \right] (x_j^{(i)} - x_j^L e^{-\Phi^L}); \quad (\text{II.19})$$

siendo N_T^{VL} el flujo molar total de materia a través de la interfase líquido-vapor.

Las identidades que definen las variables φ y Φ son:

$$\varphi^f = \frac{N_T^{VL}}{C_T^f \kappa_{H_2}^f}, \quad (\text{II.20})$$

$$\Phi^f = \frac{N_{H_2}^{VL}}{C_T^f \kappa_{H_2}^f} + \frac{N_T^{VL} - N_{H_2}^{VL}}{C_T^f \kappa_{HC}^f}; \quad (\text{II.21})$$

en las cuales el supra-índice “f” es un indicador de fase líquida o vapor, $f = L$ ó V respectivamente, y los coeficientes de transporte se expresan como la relación entre el coeficiente de difusión y el espesor de la película de la fase en particular: $\kappa_{H_2}^f = D_{H_2}^f / \delta_f$, $\kappa_{HC}^f = D_{HC}^f / \delta_f$.

Introduciendo las relaciones de equilibrio líquido-vapor en la interfase, Ecs. (II.15), e igualando los flujos de H_2 expresados a ambos lados de la interfase, Ecs. (II.16) y (II.17), el valor en la interfase $x_{H_2}^{(i)}$ puede eliminarse para expresar el flujo de H_2 como

$$\frac{N_{H_2}^{VL}}{N_T^{VL}} = \frac{1}{R_{H_2}} \left(\frac{y_{H_2}^V}{K_{H_2} e^{-\varphi^V}} - x_{H_2}^L e^{-\varphi^L} \right), \quad (\text{II.22})$$

siendo

$$R_{H_2} = (1 - e^{-\varphi^L}) + \frac{1 - e^{-\varphi^V}}{K_{H_2} e^{-\varphi^V}}.$$

Análogamente, para un hidrocarburo genérico “j”,

$$\frac{N_j^{VL}}{N_T^{VL}} = \frac{1}{R_j} \left(\frac{y_j^V}{K_j e^{-\varphi^V}} - x_j^L e^{-\varphi^L} \right), \quad (\text{II.23})$$

$$R_j = \varphi^L + \frac{1 - e^{-\varphi^V}}{K_j \varphi^V}.$$

Sumando los flujos individuales de todos los componentes, Ecs. (II.22) y (II.23), se deriva

$$\frac{\frac{y_{H_2}^V}{K_{H_2}} e^{\phi^V} - x_{H_2}^L e^{-\phi^L}}{R_{H_2}} + \sum_{j \neq H_2}^{N_C} \frac{\frac{y_j^V}{K_j} e^{\phi^V} - x_{H_2}^L e^{-\phi^L}}{R_j} = f(N_{H_2}^{VL}, N_T^{VL}) = 1. \quad (II.24)$$

El cálculo de N_T^{VL} y de $N_{H_2}^{VL}$ procede mediante la resolución simultánea de dos ecuaciones algebraicas no lineales, Ecs. (II.22) y (II.24). A continuación, los flujos molares de cada hidrocarburo pueden computarse directamente mediante las Ecs. (II.23).

II.1.4 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO.

El flujo de materia de cada componente desde el seno del líquido hacia la superficie de catalizador debe balancear el consumo por reacción química en el interior del catalizador,

$$\frac{a_p}{\rho_b} N_j^{LS} = - \sum_{i=1}^{R_{LI}} \alpha_{ij} g_i(\underline{x}^C), \quad (II.25)$$

en la cual N_j^{LS} es el flujo molar del componente “j” a través de la interfase líquido-sólido, considerado positivo cuando es dirigido hacia la superficie del catalizador.

El transporte de materia desde el seno del líquido hacia la superficie del catalizador será evaluado siguiendo la aproximación de Maxwell-Stefan:

$$C_T^L \frac{dx_j}{dl_{LS}} = \sum_{k=1}^{N_C} \frac{x_j N_k^{LS} - x_k N_j^{LS}}{D_{kj}^L}, \quad (II.26)$$

que pueden integrarse entre los siguientes límites: $x_j|_{l_{LS}=0} = x_j^L$ y $x_j|_{l_{LS}=l_{LS}} = x_j^C$ (ver Figura II.1).

En el estado estacionario los flujos N_j^{LS} están relacionados entre sí por los requisitos estequiométricos impuestos por las reacciones químicas. Las reacciones ocurrientes son conservativas en el número de moles de los hidrocarburos, ver Figura I.1, y por consiguiente puede concluirse que $N_T^{LS} = N_{H_2}^{LS}$.

Recordando que el transporte de materia puede representarse por los coeficientes $D_{H_2}^L$ y D_{HC}^L , empleando $N_T^{LS} = N_{H_2}^{LS}$ y las Ecs. (II.25), la integración de las Ecs. (II.26) conduce a las siguientes expresiones para el flujo del H_2 , $N_{H_2}^{LS}$, y de cada uno de los hidrocarburos, N_j^{LS} , respectivamente:

$$N_{H_2}^{LS} = C_T^L K_{H_2}^{LS} \ln \left(\frac{1 - x_{H_2}^C}{1 - x_{H_2}^L} \right) = - \frac{\rho_b}{a_p} \sum_{i=1}^{R_{LI}} \alpha_{i,H_2} g_i(\underline{x}^C), \quad (II.27)$$

$$\frac{N_j^{LS}}{N_{H_2}^{LS}} = \frac{x_j^L - x_j^C e^{-\phi^{LS}}}{\phi^{LS} \left[x_{HC}^L \left(\frac{K_{H_2}^{LS}}{K_{HC}^{LS}} \right) - 1 \right] + (1 - e^{-\phi^{LS}})} = - \sum_{i=1}^{R_{LI}} \alpha_{ij} g_i(\underline{x}^C); \quad (II.28)$$

donde, de acuerdo al Modelo de la Película $\kappa_{H_2}^{LS} = D_{H_2}^L / \delta_{LS}$, $\kappa_{HC}^{LS} = D_{HC}^L / \delta_{LS}$, y

$$\phi^{LS} = \frac{N_{H_2}^{LS}}{C_T^L \kappa_{H_2}^{LS}}. \quad (II.29)$$

Mediante la resolución del sistema de ecuaciones algebraicas planteado, Ecs. (II.27) y (II.28), se evalúan los vectores \underline{x}^C y $g_i(\underline{x}^C)$.

II.1.5 BALANCE DE ENERGÍA.

La variación de temperatura a lo largo del lecho catalítico adiabático se computa a partir de la resolución del balance de energía, que puede expresarse según:

$$\left(\sum_{j=1}^{N_C} Cp_j^L L_j + \sum_{j=1}^{N_C} Cp_j^V V_j \right) \frac{dT}{dM_C} = \sum_{i=1}^{R_{I1}} (-\Delta H_{r_i}) g_i(\underline{x}^C) + \frac{a_{VL}}{\rho_b} \sum_{j=1}^{N_C} \Delta H_{c_j} N_j^{VL}, \quad (II.30)$$

en la cual Cp_j^L , Cp_j^V y ΔH_{c_j} son las capacidades caloríficas de la fase líquida, de la fase vapor, y el calor latente de condensación de un componente genérico “ j ”; y ΔH_{r_i} el cambio entálpico de la i-ésima reacción. La condición de contorno del balance diferencial (II.30) es: $T|_{M_C=0} = T^{(e)}$.

En la Ec. (II.30) se supuso que la temperatura de ambas fases fluidas y la de la interfase entre ambas es la misma. La validez de esta suposición será analizada en II.1.6.

Las reacciones de hidrogenación de los hidrocarburos insaturados son altamente exotérmicas, $\Delta H_r \cong - (30 - 40) \text{ kcal/mol}$ (Reid *et al.*, 1987). Sin embargo, dado que el contenido usual de impurezas — 1-butino y 1,3-butadieno — es menor que el 1 %, la hidrogenación de las mismas provoca un moderado incremento de la temperatura, típicamente de alrededor de 10 °C. Esta situación justifica que la operación industrial se practique de modo adiabático.

Según datos de bibliografía, las energías de activación de las reacciones de hidrogenación de 1-butino, 1,3-butadieno y 1-butenos son similares: 9 – 10 kcal/mol (Boitiaux *et al.*, 1985b). A las temperaturas usuales de operación de los procesos de hidrogenación selectiva, 30 °C – 60 °C, un aumento de 10 °C produciría un incremento de aproximadamente 50% en las velocidades de reacción. A los fines del diseño, este incremento de la temperatura debe ser tenido en cuenta para estimar la masa de catalizador necesaria para alcanzar una determinada conversión de impurezas. Sin embargo, debido a la similitud de las energías de activación, la variación estimada de la temperatura no ocasionará cambios significativos en la selectividad del sistema. Ensayos experimentales adicionales a los informados previamente en I.3.2, fueron realizados variando la temperatura de operación. En éstos se verificó una variación despreciable de la selectividad con la temperatura en el rango 40 °C – 50 °C.

Se expresó en la Introducción de este Capítulo que el análisis numérico de la performance del reactor se centrará en la selectividad del proceso. Dado que la influencia de la variación de la temperatura sobre la selectividad es irrelevante, para los resultados de la simulación que se expondrán

en el Capítulo siguiente no se actualizaron las propiedades de transporte, parámetros cinéticos y constantes de equilibrio líquido-vapor en función de la temperatura, suponiendo temperatura uniforme.

El balance de energía, Ec. (II.30), no obstante, fue integrado a lo largo del reactor, al solo efecto de estimar el incremento de temperatura producido. De ser deseable, la variación de los parámetros antedichos con la temperatura puede ser incorporada sin dificultad en el modelo matemático.

II.1.6 TRANSFERENCIA DE CALOR EN LAS INTERFASES LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-SÓLIDO.

Los modelos térmicos generalmente empleados asumen la existencia de equilibrio térmico entre las fases en cada punto del reactor (Saroha & Nigam, 1996). Esta hipótesis también fue adoptada para desarrollar el modelo numérico que se postula en este Capítulo. La validez de dicha suposición se ejemplificará mediante la estimación de los gradientes de temperatura en la interfase líquido-sólido.

La energía térmica generada por el desarrollo de las reacciones químicas en la pastilla catalítica es transferida hacia la fase líquida de acuerdo a:

$$h_{LS} a_P (T^C - T^L) = \sum_{i=1}^{R_{LI}} (-\Delta H_{r_i}) \rho_b g_i(\underline{x}^C), \quad (\text{II.31})$$

siendo h_{LS} el coeficiente de transferencia de calor en la interfase líquido-sólido, cuyo expresión se proporcionó en I.2.2.

La Ec. (II.31) fue incorporada en los cálculos del simulador matemático a los fines de estimar la relevancia de las diferencias de temperatura a través de las interfase líquido-sólido. Bajo la suposición de igualdad de temperatura entre las fases, se evaluaron las velocidades efectivas de reacción y se computó la diferencia de temperatura entre la superficie de la pastilla catalítica y el seno del líquido, $(T^C - T^L)$.

Para un amplio rango de condiciones operativas la mayor diferencia de temperatura en la interfase líquido-sólido resultó prácticamente despreciable, $(T^C - T^L) < 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.1.7 RESOLUCIÓN NUMÉRICA DEL MODELO.

La formulación rigurosa del modelo de la unidad industrial de purificación de 1-buteno consiste en:

- ♣ los balances globales a lo largo del lecho, Ecs. (II.9) – (II.12);
- ♣ el sistema de ecuaciones algebraicas (II.22) – (II.24) que permiten calcular los N_j^{VL} ;
- ♣ el sistema algebraico formado por las Ecs. (II.27) y (II.28), para el cálculo de los $g_i(\underline{x}^C)$; y
- ♣ el balance diferencial de energía térmica, Ec. (II.30).

Este planteo requiere de la resolución de $(N_C + R_{LI} + 1) = 11$ ecuaciones diferenciales acopladas con las ecuaciones algebraicas para calcular \underline{x}^C y N_j^{VL} .

Las ecuaciones diferenciales fueron integradas mediante el método elaborado por Mascazzini *et.*

al. (1988); el cual permite variar el paso de integración automáticamente. Los sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales fueron resueltos por el Método de Newton-Raphson (Press et al., 1992).

II.1.8 ANÁLISIS DE RESULTADOS PRELIMINARES.

La implementación computacional del modelo matemático descripto exhibió como característica sobresaliente una marcada dificultad en la integración de los balances a lo largo del lecho. Tal dificultad se evidenció porque el procedimiento numérico tuvo que adoptar pasos de integración muy pequeños. Este comportamiento es típico de la presencia en el sistema de ecuaciones denominadas “ stiff ”, que presentan una gran sensibilidad a las variables o parámetros que intervienen en las mismas. Pese a que la técnica numérica adoptada es potencialmente apropiada para este tipo de sistemas, su aplicación no resultó enteramente efectiva.

A los fines de superar estas dificultades, pudo optarse por ajustar la técnica numérica o intentar la aplicación de otras rutinas. Sin embargo, mediante el análisis de un conjunto de resultados preliminares, se obtuvieron valiosas conclusiones que dieron lugar a ciertas simplificaciones del propio modelo, las cuales condujeron a la postre a remover las dificultades numéricas. En adición, estas simplificaciones permitieron una mejor racionalización y comprensión del sistema.

Las conclusiones de mayor relevancia, obtenidas mediante el conjunto de resultados numéricos preliminares, se enuncian a continuación:

- ♣ los valores de la fracción molar de H_2 en el vapor, $y_{H_2}^V$, y su valor de equilibrio en la interfase, $y_{H_2}^{(i)}$, resultaron esencialmente constantes, con variaciones menores al 1 %, y aproximadamente iguales entre sí a lo largo del lecho;
- ♣ también resultó prácticamente constante el valor de equilibrio de la fracción molar de H_2 en el lado de líquido, $x_{H_2}^{(i)}$;
- ♣ el flujo interfacial de H_2 resultó en todo el lecho expresable según $N_{H_2}^{VL} = y_{H_2}^V N_T^{VL}$.

La significación de estas observaciones será discutida en los próximos títulos. En función de las conclusiones alcanzadas, en la Sección II.2 se presentarán las modificaciones al modelo matemático.

II.1.8.1 Representación Pseudobinaria de la Mezcla Multicomponente.

Dado que todos los hidrocarburos presentes en el sistema están formados por una cadena lineal de cuatro carbonos, los valores de sus constantes de equilibrio líquido-vapor son similares. Por ejemplo, a 50 °C y 10 atm, las volatilidades relativas a la del 1-buteno, K_j / K_{1BE} , están comprendidas en un estrecho rango = 0.87 – 1.05. Por lo tanto, resulta posible asignar un único valor de la constante de equilibrio para todos los hidrocarburos, que será identificada con K_{HC} .

Definiendo las fracciones molares correspondientes al conjunto de los hidrocarburos como

$$y_{HC} = \sum_{j=H_2}^{N_C} y_j, \quad (II.32a)$$

$$x_{HC} = \sum_{j \neq H_2}^{N_C} x_j, \quad (II.32b)$$

las Ecs. (II.15) de equilibrio líquido-vapor, aplicadas a la interfase, resultan reducidas a dos ecuaciones correspondientes a un sistema pseudobinario compuesto por H_2 y la pseudoespecie “ hidrocarburo ”,

$$y_{H_2}^{(i)} = K_{H_2} x_{H_2}^{(i)}, \quad (II.33a)$$

$$y_{HC}^{(i)} = K_{HC} x_{HC}^{(i)}. \quad (II.33b)$$

Teniendo en cuenta que $x_{HC}^{(i)} = 1 - x_{H_2}^{(i)}$ e $y_{HC}^{(i)} = 1 - y_{H_2}^{(i)}$, la composición en la interfase queda definida por:

$$x_{H_2}^{(i)} = \frac{1 - K_{HC}}{K_{H_2} - K_{HC}}, \quad y_{H_2}^{(i)} = \frac{1 - K_{HC}}{1 - \frac{K_{HC}}{K_{H_2}}}, \quad (II.34a)$$

$$x_{HC}^{(i)} = \frac{K_{H_2} - 1}{K_{H_2} - K_{HC}}, \quad y_{HC}^{(i)} = \frac{K_{H_2} - 1}{\frac{K_{H_2}}{K_{HC}} - 1}. \quad (II.34b)$$

Las Ecs. (II.34) indican que la composición de equilibrio del sistema pseudobinario resultará fijo en la medida que K_{HC} y K_{H_2} no varíen. Dado que asumió una operación isotérmica e isobárica para la simulación del reactor, y teniendo en cuenta que los cambios de composición afectan sólo ligeramente a las constantes de equilibrio líquido-vapor, el presente análisis indica que la cantidad disuelta de H_2 en el equilibrio debe permanecer esencialmente constante. De esta manera, se justifica la constancia de $y_{H_2}^{(i)}$ y $x_{H_2}^{(i)}$ obtenida con el simulador.

La aproximación de comportamiento pseudobinario, aplicada al transporte de materia a través de la interfase líquido-vapor, conducirá a una sustancial simplificación de las ecuaciones de flujo. Este tratamiento se desarrollará en el título siguiente.

II.1.8.2 Transporte de Materia a través de la Interfase Líquido-Vapor.

Previo al ingreso de la mezcla al lecho catalítico se supuso que el vapor y el líquido alcanzan el equilibrio de fases. De acuerdo a la Ec. (II.11), exactamente en el inicio del lecho, se cumplirá para cualquier componente “ j ” que en $M_C = 0$

$$\frac{dV_j}{dM_C} = -\frac{a_{VL}}{\rho_b} N_j^{VL} = 0 \quad (II.35)$$

puesto que, por hipótesis, la mezcla se encuentra en equilibrio de fases.

Teniendo en cuenta las Ecs. (II.8), (II.11) y (II.12), en $M_C = 0$ los balances individuales en la fase líquida resultan:

$$\frac{dL_j}{dM_C} = \frac{a_{VL}}{\rho_b} N_j^{VL} + r_j = r_j \quad (II.36)$$

A partir de las Ecs. (II.35) y (II.36) se concluye que, en el tramo inicial del lecho, mientras la composición de la fase vapor tiende a mantenerse constante, la composición de la fase líquida cambia debido a la reacción química.

En particular para el H_2 , la Ec. (II.35) predice que $y_{H_2}^V$ tiende a mantenerse constante e igual a $y_{H_2}^{(e)}$. Debido al comportamiento pseudobinario, $y_{H_2}^{(i)}$ también permanece constante. Recordando que previo al ingreso al lecho se admitió la condición de equilibrio líquido-vapor, entonces son válidas las relaciones $y_{H_2}^V \cong y_{H_2}^{(e)} = y_{H_2}^{(i)}$, que indican composición uniforme en la película de vapor. Incorporando estas relaciones en las expresiones de flujo de H_2 en la película de vapor, Ec. (II.16), resulta

$$N_{H_2}^{VL} = y_{H_2}^V N_T^{VL}, \quad (\text{II.37a})$$

Análogamente, para la suma de los hidrocarburos,

$$N_{HC}^{VL} = y_{HC}^V N_T^{VL}. \quad (\text{II.37b})$$

Los flujos a la entrada del lecho serán exactamente nulos, pero la descompensación incipiente de la composición de la fase líquida, provocada por la ocurrencia de las reacciones, generará valores no nulos que responderán a las Ecs. (II.37). Resulta evidente de las mismas, que tales flujos no promueven ninguna variación de la composición del seno del vapor para el H_2 y para la suma de hidrocarburos. Por lo tanto, en la medida que se verifique la constancia de $y_{H_2}^{(i)}$, la composición pseudobinaria de la fase vapor permanecerá uniforme, y la validez de las Ecs. (II.37) se extenderá a lo largo del mismo, tal como fuera observado en las experiencias numéricas comentadas en II.1.7.

Se explorará a continuación si la Ec. (II.37b) podría aplicarse a cada C_4 individual, es decir:

$$N_j^{VL} = y_j^V N_T^{VL}, \quad (\text{II.38})$$

siendo "j" un hidrocarburo genérico.

Comparando las expresiones de flujo en la película de vapor para los hidrocarburos individuales, Ecs. (II.18), con las Ecs. (II.38), puede concluirse que ambos conjuntos de ecuaciones resultan compatibles si la composición de la película de vapor es uniforme, i.e. $y_j^V = y_j^{(i)}$. Por otra parte, el empleo de las ecuaciones de flujo (II.38) en las ecuaciones de balance individual en la fase vapor, Ecs. (II.11), dan como resultado que $dy_j^V/dM_c = 0$. En consecuencia y_j^V debe permanecer constante a lo largo del lecho, y en consecuencia también $y_j^{(i)}$.

No obstante, esta conclusión no es realista, dado que si una especie individual, digamos 1-buteno, alcanza a consumirse completamente, su contenido en la fase vapor no puede sostenerse en su valor a la entrada del lecho.

En este punto, resulta importante recurrir a los resultados preliminares arrojados por la simulación numérica. Los mismos indican que, las Ecs. (II.38) son aproximadamente válidas y que $y_j^V \cong y_j^{(i)}$. Sin

embargo, las fracciones molares de equilibrio de cada hidrocarburo, $y_j^{(i)}$, efectivamente varían a lo largo del lecho. Estos resultados contradicen en apariencia el análisis previamente realizado.

La razón de este comportamiento aparentemente contradictorio es que la dinámica de la fase vapor es muy rápida debido a elevados valores de los coeficientes de transporte de materia y a bajos valores del caudal molar de vapor. El comportamiento de las Ecs. (II.11) resulta, en consecuencia, sumamente sensible, “ stiff ”, ocasionando la dificultad observada para la integración del sistema, puntualizada en II.1.7.

En resumen, las ecuaciones (II.37) tienen plena validez en las condiciones de simulación, mientras que las Ecs. (II.38), aplicadas a los hidrocarburos individuales, se verifican solo en términos aproximados. Simultáneamente, los valores de $y_j^{(i)}$ de cada hidrocarburo no resultan constantes.

II.2 FORMULACIÓN DE UN MODELO SIMPLIFICADO.

En esta Sección se re-estructurará el modelo planteado suponiendo composición uniforme en la película vapor, $y_j^V \equiv y_j^{(i)}$, para cada componente. Se adoptarán las ecuaciones de flujo (II.37) y también las (II.38). Con respecto a estas últimas, cabe agregar que aunque resultan sólo aproximadas, la precisión que ofrecen resulta totalmente satisfactoria. Esto es debido a que, para la totalidad de las condiciones operativas investigadas, más del 95 % de los C_4 's se encuentran en la fase líquida. En consecuencia, no es necesario evaluar con exactitud el transporte de materia de cada hidrocarburo individual, dado que no incidirá significativamente en el valor de su fracción molar en el seno del líquido.

Las suposiciones realizadas permiten evitar el uso de los balances diferenciales individuales en la fase vapor, Ecs. (II.11), como se explicará a continuación. Sólo resultará necesario considerar la ecuación de conservación global:

$$\frac{dV}{dM_C} = -\frac{a_{VL}}{\rho_b} N_T^{VL}. \quad (\text{II.39})$$

Se propone, en primer lugar, encontrar una expresión de N_T^{VL} para su uso en la Ec. (II.39).

A partir de las Ecs. (II.12), teniendo en cuenta que $F = L + V$, y las definiciones $x_j^L = L_j / L$ e $y_j^V = V_j / V$, resulta

$$x_j^L = \frac{z_j - y_j^V R_V}{(1 - R_V)}; \quad (\text{II.40})$$

donde $z_j = F_j / F$ representa la composición global del componente “ j ” y $R_V = V / L = V / (F - V)$.

Igualando la expresión de cálculo del flujo de H_2 del lado del vapor, Ec. (II.37a), con la correspondiente ecuación de flujo del lado del líquido, Ecs. (II.17), se obtiene

$$y_{H_2}^V = \frac{x_{H_2}^{(i)} - x_{H_2}^L e^{-\phi^L}}{1 - e^{-\phi^L}}. \quad (\text{II.41})$$

Puesto que $y_{H_2}^{(i)} = K_{H_2} x_{H_2}^{(i)}$, y teniendo en cuenta la suposición $y_{H_2}^V = y_{H_2}^{(i)}$, la Ec. (II.41) puede resolverse para $x_{H_2}^L$ según:

$$x_{H_2}^L = \frac{y_{H_2}^V \left(\frac{1}{K_{H_2}} - 1 + e^{-\phi^L} \right)}{e^{-\phi^L}}. \quad (\text{II.42})$$

Escribiendo la Ec. (II.40) para el H_2 ,

$$x_{H_2}^L = \frac{z_{H_2} - y_{H_2}^V R_V}{(1 - R_V)}, \quad (\text{II.43})$$

igualando esta expresión con la Ec. (II.42), y teniendo en cuenta la definición de ϕ^L , Ec. (II.20), es posible derivar la siguiente ecuación explícita para computar N_T^{VL} :

$$N_T^{VL} = -C_T^L x_{H_2}^L \ln \left[\left(1 - \frac{1}{K_{H_2}} \right) \left(1 + \frac{y_{H_2}^V R_V}{K_{H_2} z_{H_2} - y_{H_2}^V} \right) \right]. \quad (\text{II.44})$$

La Ec. (II.44) es la expresión requerida para calcular la ecuación diferencial correspondiente al caudal molar de vapor, V , Ec. (II.39).

Resta detallar el cálculo de la composición de la fase vapor, y_j^V . Igualando el flujo de cada componente "j", expresado del lado de la película de vapor por la Ec. (II.38), con la ecuación de flujo en la película líquida, Ecs. (II.19), resulta

$$y_j^V = H \left(x_j^{(i)} - x_j^L e^{-\phi^L} \right), \quad (\text{II.45})$$

en la cual

$$H = \frac{1 - \frac{N_{H_2}^{LV}}{N_T^{LV}}}{\left(1 - e^{-\phi^L} \right) - \left(x_{H_2}^{(i)} - x_{H_2}^L e^{-\phi^L} \right)}. \quad (\text{II.46})$$

Teniendo en cuenta para el H_2 las ecuaciones de flujo (II.37a), la relación de equilibrio líquido-vapor en la interfase, Ec. (II.15), la condición previamente enunciada $y_{H_2}^V = y_{H_2}^{(i)}$, y la Ec. (II.38), el parámetro H puede expresarse sólo en función de $y_{H_2}^V$ de acuerdo a

$$H = \frac{1 - y_{H_2}^V}{\left(1 - e^{-\phi^L} \right) - \left[\frac{y_{H_2}^V}{K_{H_2}} + \frac{1}{1 - R_V} \left(y_{H_2}^V R_V - z_{H_2} \right) e^{-\phi^L} \right]}, \quad (\text{II.47})$$

donde Φ^L se expresa, recordando su definición en la Ec. (II.21), como

$$\Phi^L = \frac{N_T^{VL}}{C_T^L} \left(\frac{y_{H_2}^V}{K_{H_2}^L} + \frac{1-y_{H_2}^V}{K_{HC}^L} \right),$$

con N_T^{VL} dado por la Ec. (II.44).

Haciendo uso de la relación de equilibrio líquido-vapor $y_j^{(i)} = K_j x_j^{(i)}$, de la suposición $y_j^V = y_j^{(i)}$, y de la ec. (II.40), la Ec. (II.45) resulta

$$y_j^V = \frac{z_j e^{-\Phi^L}}{(1-R_V) \left(\frac{1}{K_j} + \frac{1}{H} \right) + R_V e^{-\Phi^L}}. \quad (\text{II.48})$$

Las Ecs. (II.41) permiten el cálculo de los y_j^V , dado el valor de $y_{H_2}^V$. Si bien este último permanece esencialmente constante a lo largo del lecho, el mismo puede actualizarse de una manera sencilla, exigiendo que $\sum_{j=1}^{N_C} y_j^V = 1$:

$$y_{H_2}^V + \sum_{j \neq H_2} \frac{z_j e^{-\Phi^L}}{(1-R_V) \left(\frac{1}{K_j} + \frac{1}{H} \right) + R_V e^{-\Phi^L}} = 1, \quad (\text{II.49})$$

cuya raíz es $y_{H_2}^V$. Si bien la corrección de $y_{H_2}^V$, respecto a su valor a la entrada del lecho, resultará pequeña, la misma permitirá obtener valores de fracciones molares consistentes con la exigencia de que su sumatoria sea igual a uno. Es necesario imponer la exigencia $\sum y = 1$ puesto que de otra manera, las desviaciones entre los valores individuales de los K_j respecto al valor global K_{HC} supuesto, y su dependencia con la composición podrían atentar contra el cumplimiento de dicha consistencia. En adición, de ser necesario, podrán incorporarse variaciones de presión y temperatura, mientras no sean demasiado elevadas. Recordando que una de las bases del procedimiento simplificado aquí expuesto es la constancia aproximada de $y_{H_2}^V$ a lo largo del lecho, los valores obtenidos mediante la Ec. (II.49) permitirán, en cualquier caso, comprobar que tal suposición se mantenga razonablemente válida.

II.2.1 TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LA INTERFASE LÍQUIDO-SÓLIDO. OBTENCIÓN DE UNA EXPRESIÓN APROXIMADA PARA LOS FLUJOS MOLARES INTERFACIALES.

Las ecuaciones de transporte de materia hacia la superficie del catalizador también pueden ser simplificadas, teniendo en cuenta los valores de solubilidad de H_2 en las condiciones de trabajo.

Debido a la baja solubilidad del H_2 en la mezcla líquida — $x_{H_2}^{(i)} \cong 4.8 \cdot 10^{-3}$ a $50^\circ C$ y 10 atm — los valores $x_{H_2}^L$ y $x_{H_2}^C$ resultan mucho menores que la unidad. Esto permite que el término logarítmico en la Ec. (II.27) sea re-escrito como

$$\ln \left(\frac{1 - x_{H_2}^C}{1 - x_{H_2}^L} \right) \cong x_{H_2}^L - x_{H_2}^C. \quad (\text{II.50})$$

Reemplazando esta aproximación en la Ec. (II.27) se obtiene:

$$N_{H_2}^{LS} = C_T^L \kappa_{H_2}^{LS} (x_{H_2}^L - x_{H_2}^C) = -\frac{\rho_b}{a_p} \sum_{i=1}^{R_{L1}} \alpha_{i,H_2} g_i(\underline{x}^C). \quad (\text{II.51})$$

Sustituyendo $N_{H_2}^{LS} = C_T^L \kappa_{H_2}^{LS} (x_{H_2}^L - x_{H_2}^C)$ en la definición del parámetro ϕ^{LS} , Ec. (II.29), resulta $\phi^{LS} = x_{H_2}^L - x_{H_2}^C$. Esta igualdad ilustra de un modo directo que ϕ^{LS} adopta valores del orden de 10^{-3} . Este pequeño valor permite aproximar las Ecs. (II.28), correspondientes al transporte de cada hidrocarburo, de la siguiente manera:

$$N_j^{LS} = C_T^L \kappa_{HC}^{LS} (x_j^L - x_j^C) = -\frac{\rho_b}{a_p} \sum_{i=1}^{R_{L1}} \alpha_{i,j} g_i(\underline{x}^C). \quad (\text{II.52})$$

De la manera descripta, las ecuaciones de transporte de materia han sido escritas en la forma de la Ecuación de Fick. Disponiendo de los valores de x_j^L , la composición en la superficie de la pastilla catalítica, \underline{x}^C , se calcula mediante la resolución del sistema algebraico no lineal formado por las Ecs. (II.51) y (II.52).

II.2.2 RESOLUCIÓN DEL MODELO SIMPLIFICADO.

Las expresiones más significativas que emplea el modelo simplificado se detallan en la **Tabla II.2**, en donde el ordenamiento secuencial de las ecuaciones permite explicar el orden de cálculo. Dados valores de ξ_i y V , según resultan luego de ejecutar una etapa en la integración de las respectivas ecuaciones diferenciales, la aplicación secuencial de las ecuaciones algebraicas en la **Tabla II.2** permite calcular el resto de las variables, a partir de cuyos valores se prosigue con una nueva etapa en la integración de las ecuaciones diferenciales.

Esta formulación simplificada permitió remover las ecuaciones (II.11), incorporando en su lugar la Ec. (II.35). De esta manera, disminuyó el número de ecuaciones diferenciales en $(N_C - 1)$ unidades. En adición, se eliminó la lentitud en la resolución numérica del problema, lo cual constituye la mayor ventaja del procedimiento simplificado.

El cálculo alternativo de la composición en las fases vapor y líquida, mediante las Ecs. (II.40), (II.48) y (II.49), no introduce mayores dificultades ni costo numérico, puesto que sólo se requiere resolver iterativamente una ecuación en la incógnita $y_{H_2}^V$, Ec. (II.49). El modelo simplificado también

elimina la resolución simultánea de las Ecs. (II.22) y (II.24), y la necesidad de evaluar explícitamente los flujos molares individuales en la interfase líquido-vapor. Finalmente, se debe mencionar que las ecuaciones de flujo hacia la superficie del catalizador, Ecs. (II.51) y (II.52), resultan muy simplificadas con respecto al modelo original.

Los resultados del modelo simplificado resultan en diferencias de alrededor del 1 % para la composición a la salida del reactor, en condiciones típicas de operación.

Tabla II.2. Formulación del modelo simplificado de la unidad industrial de purificación de 1-butenio

$\frac{d\xi_i}{dM_C} = g_i(\underline{x}^C)$	Ecs. (II.10)
$\frac{dV}{dM_C} = -\frac{a_{VL}}{\rho_b} N_T^{VL}$	Ecs. (II.39)
$F_j = F_j^{(e)} + \sum_{i=1}^{R_{L1}} \alpha_{ij} \xi_i, \quad z_j = \frac{F_j}{F}, \quad R_V = \frac{V}{F - V}$	Ecs. (II.9)
$y_{H2}^V + \sum_{j \neq H2} \frac{z_j e^{-\phi^L}}{(1 - R_V) \left(\frac{1}{K_j} - \frac{1}{H} \right) + R_V e^{-\phi^L}} = 1, \text{ cuya raíz es } y_{H2}^V$	Ec. (II.49)
$y_j^V = \frac{z_j e^{-\phi^L}}{(1 - R_V) \left(\frac{1}{K_j} - \frac{1}{H} \right) + R_V e^{-\phi^L}}, \quad j \neq H2$	Ecs. (II.48)
$x_j^L = \frac{z_j - y_j^V R_V}{1 - R_V}, \quad \forall j$	Ecs. (II.40)
$N_T^{VL} = -C_T^L \kappa_{H2}^L \ln \left[\left(1 - \frac{1}{K_{H2}} \right) \left(1 + \frac{y_{H2}^V R_V}{K_{H2} z_{H2} - y_{H2}^V} \right) \right]$	Ecs. (II.44)
$\frac{a_P}{\rho_b} C_T^L \kappa_j^{LS} (x_j^L - x_j^C) = -\sum_{i=1}^{R_{L1}} \alpha_{ij} g_i(\underline{x}^C)$	Ecs. (II.51) y (II.52)

CONCLUSIONES.

En el presente Capítulo se ha desarrollado un modelo matemático de un reactor industrial de hidrogenación selectiva de un corte de C_4 's para la obtención de 1-butenio de alta pureza.

Se planteó un modelo riguroso en el cual el transporte de materia a través de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido fue tratado mediante el enfoque de Maxwell-Stefan.

El modelo requiere de la resolución de un número de $(N_C + R_{LI} + 1) = 11$ ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de materia individuales en fase vapor, a la variación de los grados de avance en el lecho catalítico, y al balance de energía térmica.

El propósito del desarrollo del modelo es su aplicación al análisis de la relación de la selectividad del proceso con las variables operativas del mismo. Dado que la energía de activación de las reacciones de hidrogenación de los hidrocarburos insaturados son próximas entre sí, el incremento calculado de la temperatura, $\cong 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, no afectará significativamente la selectividad del proceso. Por tal motivo, se consideró que emplear un modelo con propiedades y parámetros cinéticos independientes de la temperatura resulta adecuado a los fines declarados en este trabajo. Bajo estas condiciones, el balance de energía térmica incluido en el modelo sólo cumple con la función de estimar el salto térmico.

Mediante la resolución numérica del modelo planteado se obtuvo un conjunto de conclusiones que condujeron a la simplificación del mismo. Las observaciones de mayor relevancia se exponen a continuación.

Se observó que los flujos de materia a través de la interfase líquido-vapor del H_2 y de los hidrocarburos considerados en conjunto, son proporcionales a las respectivas fracciones molares en el seno de la fase vapor. A su vez, estas fracciones molares permanecen prácticamente constantes a través del lecho catalítico. La explicación a estas observaciones se basó en una representación binaria ideal de la mezcla multicomponente, cuyo fundamento reside en que todos los hidrocarburos de la mezcla poseen una estructura molecular similar formada por una cadena lineal de cuatro carbonos.

Introduciendo las anteriores observaciones como relaciones cuantitativas, se logró simplificar el modelo. Esta versión simplificada posee la ventaja de requerir la resolución de $(N_C - 1)$ ecuaciones diferenciales menos, pues se han eliminado los balances individuales de las especies en la fase vapor. Sin embargo, el resultado de mayor importancia es el de evitar los problemas numéricos evidenciados en la resolución numérica de dichos balances en el vapor.

En adición, la baja solubilidad del H_2 en la mezcla líquida permitió simplificar las ecuaciones de transporte a través de la interfase líquido-sólido.

Los resultados de la simulación de un reactor industrial para la purificación de 1-buteno que se presentarán en el siguiente Capítulo fueron obtenidos mediante el modelo simplificado.

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN**Sección 1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN
COMPUTACIONAL.**

En este Capítulo se reportarán los resultados de la simulación computacional de un reactor industrial “ trickle-bed ” para la hidrogenación selectiva de un corte de C_4 's rico en 1-buteno, los cuales fueron obtenidos mediante la resolución del modelo simplificado formulado en el Capítulo previo.

El enfoque adoptado para presentar y discutir los resultados consiste en comprender, en primer lugar, al sistema estudiado mediante la descripción general de su funcionamiento. Se presentará una explicación de la variación de la composición a lo largo del lecho catalítico, y se discutirá una característica importante del proceso: la extinción de la fase vapor.

A continuación se introducirán tres variables definidas de manera tal que resulten indicadores relevantes de la selectividad, diseño y operación del reactor industrial. El significado de estos índices concierne a la pérdida de 1-buteno, masa de catalizador y caudal de H_2 , respectivamente.

Se presentará una evaluación cuantitativa del impacto del caudal y composición de la alimentación, grado de pureza deseado, y características cinéticas del catalizador, sobre dichos índices.

Mediante un conjunto de experiencias, descritas en I.3.2, se estimaron los parámetros cinéticos efectivos de tres catalizadores comerciales denominados: MEB, MDC y PLD. Los resultados del análisis de simulación fueron obtenidos empleando los parámetros del material MDC. La información obtenida de los otros dos catalizadores fue incorporada al análisis con fines comparativos.

En el análisis de la performance del reactor industrial se enfatizará particularmente sobre la selectividad del proceso, aunque no serán soslayados otros resultados operativos y de diseño, e.g. pérdida de carga, masa de catalizador y desactivación del mismo.

En este Capítulo, los procesos de transporte de materia en las interfases serán incorporados como elementos necesarios para la explicación de los resultados. El estudio cuantitativo de la incidencia de las limitaciones difusionales en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido sobre la selectividad será el objetivo central del próximo Capítulo.

III.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.

III.1.1 EXTINCIÓN DE LA FASE VAPOR.

A la temperatura y presión de operación — 50 °C y 10 atm — en ausencia de H₂ la mezcla de hidrocarburos se encontraría en fase líquida. Por lo tanto, el H₂ es el responsable de sustentar la presencia de la fase vapor.

La progresiva disminución del caudal de vapor se debe al consumo de H₂ en las reacciones de hidrogenación. Esta disminución de la cantidad de H₂ puede originar la desaparición de la fase vapor.

El caudal de vapor puede expresarse en forma aproximada suponiendo que existe equilibrio de fases entre las corrientes de líquido y vapor. Empleando la ecuación de reparto para el H₂, Ec. (II.43), las Ecs. (II.34a) que expresan la composición de equilibrio del H₂ en el sistema pseudobinario, y teniendo en cuenta la suposición $y_{H_2}^V = y_{H_2}^{(i)}$ y $x_{H_2}^{(i)} = x_{H_2}^L$, se obtiene

$$\frac{V}{F} = \frac{[K_{H_2} - K_{HC}]}{(1 - K_{HC})(K_{H_2} - 1)} (z_{H_2} - x_{H_2}^{(i)}); \quad (III.1)$$

a partir de la cual puede derivarse la siguiente restricción para la existencia de la fase vapor:

$$z_{H_2} > x_{H_2}^{(i)}. \quad (III.2)$$

Este tratamiento, ilustra los motivos de la extinción del caudal de vapor. No obstante, el modelo planteado incluye la existencia de gradientes en la película líquida. Como resultado, se verificó la existencia de caudal de vapor a valores de z_{H_2} menores que los impuestos por la condición (III.2).

En la Figura III.1 se ha graficado la variación del caudal molar de vapor en función de la relación $z_{H_2}/x_{H_2}^{(i)}$ a lo largo del reactor. Estos resultados fueron obtenidos mediante la aplicación del modelo desarrollado en el Capítulo II en las “ condiciones típicas ” de operación definidas en la Tabla I.1.

En la sección de entrada al lecho catalítico la abcisa de la Figura III.1 resulta $z_{H_2}/x_{H_2}^{(i)} = 5.149$. A

medida que la mezcla bifásica progresa a través del reactor el contenido global de H_2 , z_{H_2} , disminuye por el consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación mientras que $x_{H_2}^{(i)}$ permanece constante (*cfr.* II.2.1). Esta disminución de z_{H_2} origina la disminución del caudal molar global de vapor, Ec. (III.1).

Una vez extinguida la fase vapor, la resolución numérica del modelo se reinicializa teniendo en cuenta la presencia de la fase líquida como única fase fluida. En ausencia de la fase vapor, la formulación del modelo consiste en las Ecs. (II.9), (II.10), (II.51) y (II.52) de la Tabla II.2.

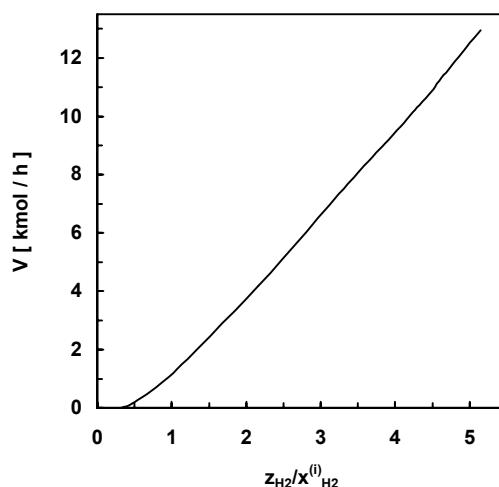


Figura III.1 Ilustración de la extinción de la fase vapor: variación del su caudal molar con el contenido global de H_2 .

III.1.2 PERFILES DE CONCENTRACIÓN.

Mediante la variación de las fracciones molares en el vapor y en el líquido a través del lecho se destacarán, de manera cualitativa, las características generales del sistema de hidrogenación selectiva.

En las Figuras III.2a y III.2b se ha graficado la evolución de los perfiles de composición de la fase vapor y líquida, respectivamente, en las “condiciones típicas” de operación de la Tabla I.1.

Los perfiles de composición resultantes permiten identificar tres zonas características de análisis.

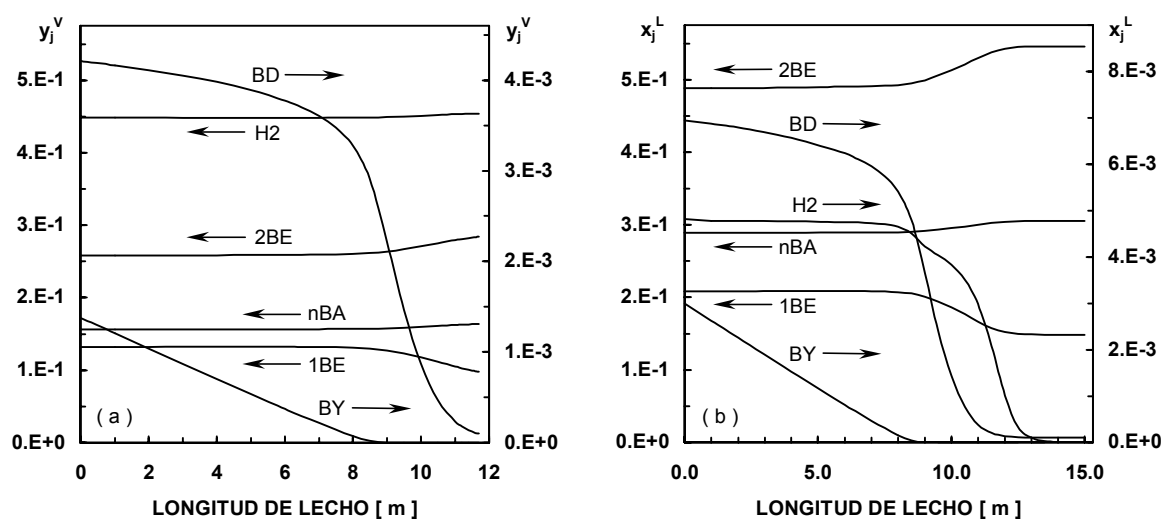
Dentro de una extensa *zona inicial*, que abarca aproximadamente los primeros 8 m de lecho, la función exclusiva del reactor es la de hidrogenar el 1-butino.

La selectividad del Pd a adsorber el 1-butino origina una significativa inhibición de la hidrogenación de 1,3-butadieno. La superficie catalítica, saturada con 1-butino, tampoco adsorbe a los n-butenos de manera tal que el 1-buteno formado es desplazado de la fase metálica contribuyendo a incrementar levemente su contenido.

Debido a su fuerte adsorción, el 1-butino reacciona en orden cero y con una velocidad un orden de magnitud menor que la velocidad a la cual reaccionará posteriormente el 1,3-butadieno. La razón de las velocidades de consumo entre el 1,3-butadieno y el 1-butino en orden cero puede evaluarse según:

$$\frac{(k_2 + k_3)}{\frac{K_{BD}^{ad}}{k_1} \frac{K_{BY}^{ad}}{K_{BD}^{ad}}} \cong 14, \quad (\text{III.3})$$

resultado obtenido con los valores de los parámetros cinéticos de la [Tabla I.7](#).



Figuras III.2. Perfiles de composición a lo largo del reactor: (a) fase vapor, (b) fase líquida.

En esta *zona inicial*, el H_2 se consume a una velocidad suficientemente baja como para que la significación relativa de las limitaciones difusionales resulte irrelevante y, por lo tanto, el perfil axial de $x_{H_2}^L$ resulta prácticamente constante. La composición de H_2 en el seno de las fases fluidas corresponde aproximadamente a la definida por el equilibrio de fases: $y_{H_2}^V = 4.5 \cdot 10^{-1}$ y $x_{H_2}^L = 4.8 \cdot 10^{-3}$.

La presencia de esta *zona inicial*, dentro de la cual la única consecuencia significativa es el consumo total de 1-butino, no afectará la performance de la unidad desde el punto de vista de la selectividad. Resulta claro que mientras exista 1-butino en el sistema el proceso evoluciona con una leve producción neta de 1-buteno.

Si bien esta *zona inicial* no incide en la selectividad, tiene una influencia fundamental en el diseño, puesto que se extiende una fracción mayor que la mitad del lecho. En consecuencia, la masa de catalizador necesaria para lograr una determinada conversión de 1,3-butadieno dependerá severamente de la concentración de 1-butino en la corriente de alimentación al reactor.

Luego que el 1-butino alcanza una conversión cercana al **100 %**, el 1,3-butadieno dispone de superficie catalítica para adsorberse y reaccionar. De acuerdo a esta descripción, cuando se establece la especificación de pureza de la corriente de salida de la unidad, ésta se estará refiriendo en la práctica al contenido final de 1,3-butadieno.

Una *segunda zona* del reactor puede definirse a partir de la sección en la cual se alcanza la conversión total de 1-butino hasta la sección en la cual se extingue la fase vapor, correspondiente al segmento comprendido entre los **8 m** y los **12 m** de lecho.

En esta *segunda zona* procede la casi total eliminación de 1,3-butadieno, alcanzándose conversiones próximas al **95%** de la diolefina.

En acuerdo con la aproximación pseudobinaria al equilibrio de fases, la fracción molar de H_2 en la fase vapor y en la interfase permanecen prácticamente constantes en sus valores de equilibrio. La caída abrupta de la fracción molar de hidrógeno en el seno del líquido se atribuye al efecto de las limitaciones difusionales en la película líquida frente a la alta velocidad de hidrogenación del 1,3-butadieno.

A concentraciones suficientemente bajas de 1,3-butadieno el proceso de purificación procede con pérdidas de 1-buteno. A pesar de la selectividad que presenta el Pd a adsorber la diolefina, su concentración es muy baja para desplazar del catalizador al 1-buteno, que se consume produciendo 2-butenos y n-butano. La existencia de gradientes de concentración de 1,3-butadieno en la interfase líquido-sólido agravan esta pérdida de selectividad.

En la *tercer zona*, correspondiente a una longitud de lecho mayor que **12 m**, la fase vapor desaparece y la cantidad total de H_2 contenida en el sistema será la absorbida en el líquido.

El proceso de purificación procede mediante el consumo de este contenido residual de H_2 . La progresiva disminución de $x_{H_2}^L$ provoca que la velocidad de hidrogenación de 1,3-butadieno también disminuya. En consecuencia, esta *tercer zona*, en la cual la especificación de pureza deseada se obtiene en presencia de una única fase líquida, puede requerir una masa de catalizador significativa.

En este *tercer zona*, la concentración de 1,3-butadieno es menor que **150 ppm** y pierde por completo su capacidad para inhibir la adsorción y reacción de 1-buteno. En efecto, una vez que la fase vapor se ha extinguido, la relación entre la concentración de 1-buteno respecto de la de 1,3-butadieno es $\cong 10^3$. Entonces, el principal hidrocarburo adsorbido es el 1-buteno que compite efectivamente con la diolefina por el H_2 disponible, aunque sin un perjuicio relevante para la selectividad debido a que la cantidad de H_2 remanente es muy pequeña.

III.1.3 DEFINICIÓN DE LAS VARIABLES EMPLEADAS PARA ANALIZAR EL COMPORTAMIENTO DEL REACTOR INDUSTRIAL.

III.1.3.1 Alimentación de Hidrógeno.

Una situación primaria de análisis puede definirse a partir de un reactor instalado, relleno con un material catalítico particular, que procesa un corte de C_4 's de determinado caudal y composición, y opera

en niveles de presión y temperatura definidos.

Sujeto a estas restricciones, la posibilidad de conducir apropiadamente la operación queda limitada al caudal de H_2 que se alimenta al reactor.

En la posición ideal, la velocidad de carga de H_2 debería ser igual a la cantidad estequiométrica estrictamente necesaria para disminuir el contenido de 1-butino y 1,3-butadieno hasta un grado deseado de pureza. Sin embargo, la selectividad del proceso no es total (ver Figuras III.2) y por lo tanto el caudal de H_2 requerido para purificar el corte será mayor que el definido por la estequiometría.

En el sentido de esta explicación, se definirá como variable significativa para la selectividad del proceso a la siguiente relación:

$$R_{\min}^{(e)} = \frac{F_{H_2, \min}^{(e)}}{(F_{BD}^{(e)} + F_{BY}^{(e)})}, \quad (\text{III.4})$$

en la cual $F_{H_2, \min}^{(e)}$ es el menor caudal de H_2 necesario para alcanzar un grado deseado de pureza.

Por ejemplo, un valor de $R_{\min}^{(e)} = 1.5$ significa que el exceso de H_2 que se requeriría, respecto del requisito estequiométrico para hidrogenar completamente las impurezas, es del **50%**. Este exceso será consumido por la reacción de hidrogenación de 1-buteno, con el consiguiente perjuicio para la selectividad del proceso.

El índice $R_{\min}^{(e)}$ no es el único indicador de la pérdida de 1-buteno, puesto que sus reacciones de hidro-isomerización, que sólo ocurren en presencia de H_2 aunque sin consumirlo, también contribuyen a deteriorar la selectividad.

III.1.3.2 Masa de Catalizador.

Se empleará una medida adimensional de la masa de catalizador definida como:

$$\tau = \frac{M_C}{\frac{F_{BY}^{(e)}}{r_{BY}} + \frac{F_{BD}^{(e)}}{r_{BD}}}; \quad (\text{III.5})$$

siendo:

$$r_{BY} = \frac{k_1 x_{BY}^{(e)} x_{H_2}^{(e)}}{(K_{BY}^{ad} x_{BY}^{(e)} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE}^{(e)}) (1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^{(e)})}, \quad (\text{III.6})$$

y

$$r_{BD} = \frac{(k_2 + k_3) x_{BD}^{(e)} x_{H_2}^{(e)}}{(K_{BD}^{ad} x_{BD}^{(e)} + K_{1BE}^{ad} x_{1BE}^{(e)}) (1 + K_{H_2}^{ad} x_{H_2}^{(e)})}. \quad (\text{III.7})$$

Las velocidades de referencia r_{BY} y r_{BD} son máximas velocidades de reacción del 1-butino y del 1,3-butadieno, pues están evaluadas en las siguientes condiciones: las fracciones molares son correspondientes a la composición de la alimentación, y se desprecia en el término de inhibición de cada uno de ellos la presencia de la otra impureza.

El significado de τ es el de un incremento de la masa de catalizador respecto de la que sería necesaria para hidrogenar completamente al 1-butino y al 1,3-butadieno cuando las velocidades de reacción son las correspondientes a las Ecs. (III.6) y (III.7). Según su definición, la conversión total de 1-butino y 1,3-butadieno en un proceso concreto implica valores de $\tau > 1$, pues las velocidades de reacción operativas en un proceso real serán menores que las adoptadas como referencia.

III.1.3.3 Medida de la Selectividad.

Se adoptará como indicador de selectividad a la pérdida de 1-buteno relativa a su contenido en la alimentación:

$$\Delta_{1BE} = \frac{F_{1BE}^{(e)} - F_{1BE}^{(s)}}{F_{1BE}^{(e)}}. \quad (III.8)$$

Mientras que $R_{min}^{(e)}$ es un indicador de la pérdida de 1-buteno por su hidrogenación, Δ_{1BE} incluye también su consumo por isomerización a 2-butenos.

III.1.4 PLANO DE OPERACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

Mediante la resolución del modelo del reactor se calculó $R_{min}^{(e)}$, Ec. (III.4), estableciendo en valores determinados la masa de catalizador contenida en el lecho y la conversión de impurezas.

En la Figura III.3 se muestran los valores de $R_{min}^{(e)}$ obtenidos para distintas longitudes de lecho y para una tolerancia del contenido de impurezas en el efluente de **100 ppm** de 1,3-butadieno. El resto de los valores de los datos operativos son los correspondientes a la Tabla I.1.

Se ha incluido en la Figura III.3 los valores resultantes de

$$R^{(s)} = \frac{F_{H_2}^{(s)}}{(F_{BD}^{(e)} + F_{BY}^{(e)})}, \quad (III.9)$$

en la cual $F_{H_2}^{(s)}$ corresponde al caudal de H_2 en la corriente efluente del reactor.

La curva está limitada por valores asintóticos de τ y $R_{min}^{(e)}$ indicados con $\tau_{lim} = 1.136$ y $R_{asint}^{(e)} = 2.547$. Para valores de τ comprendidos entre τ_{lim} y $\tau = 1.230$, la conversión deseada se alcanza en presencia de ambas fases fluidas, mientras que para $\tau > 1.230$ la especificación se alcanza con el H_2 remanente disuelto en la mezcla líquida.

Se iniciará la explicación de la curva de $R_{min}^{(e)}$ enfocando la atención en el intervalo comprendido entre $\tau_{lim} = 1.136 < \tau < 1.230$.

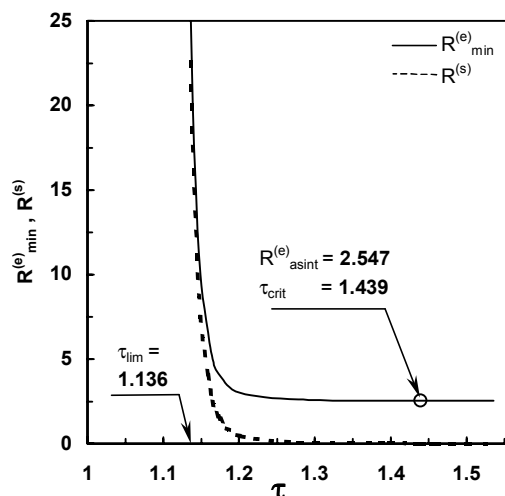


Figura III.3. Plano de operación del reactor industrial de purificación de 1-buteno.

Para $\tau = 1.230$ la presencia de ambas fases fluidas en todo el lecho garantiza un valor constante de la fracción molar de H_2 en la interfase líquido-vapor. Sin embargo, las resistencias al transporte de materia desde dicha interfase a la superficie del catalizador provocan que $x_{H_2}^C < x_{H_2}^{(i)}$. En adición, $x_{H_2}^C$ disminuye progresivamente a lo largo del lecho.

Un aumento del caudal de H_2 no modificará $x_{H_2}^{(i)}$ pero favorece el transporte de materia a través de las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido. De esta manera, aumentan los valores de $x_{H_2}^L$ y $x_{H_2}^C$ conduciendo a un incremento en la velocidad de las reacciones. En consecuencia, disminuye la masa de catalizador requerida para alcanzar la especificación, lo que se manifiesta en la disminución de τ .

La disminución de τ como consecuencia de la disminución de las resistencias al transporte de materia, continúa hasta que $x_{H_2}^C = x_{H_2}^{(i)}$ en todo el reactor, condición en la cual el aumento del caudal de H_2 condujo a eliminar los gradientes de concentración en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido. En esta situación el valor de $\tau = \tau_{lim}$ corresponde a la mínima masa de catalizador necesaria para alcanzar la conversión deseada de impurezas en las condiciones especificadas de presión y temperatura.

En el intervalo $\tau > 1.230$ $R_{min}^{(e)}$ tiende a un valor límite a medida que τ aumenta. En este extremo de la curva, un aumento de la masa de catalizador permite alcanzar la especificación disminuyendo el caudal de alimentación de H_2 hasta que el contenido del mismo prácticamente se agota, $R^{(s)} \cong 0$, situación en la cual incrementos adicionales de τ resultan inútiles.

A continuación se analizará el significado de la curva $R_{min}^{(e)}$ en términos de nuestra variable de especial interés: la selectividad del proceso.

Puntos de operación ($R_{min}^{(e)}$, τ) por encima de la curva aseguran el logro de la especificación de pureza pero con baja selectividad. Este hecho es debido a que el exceso de H_2 es empleado en la

hidrogenación e isomerización de 1-buteno, provocando pérdidas innecesarias del mismo. Por ejemplo: dado el valor de $\tau = 1.560$ llevar a cabo la operación con un caudal de H_2 superior en un **20%** al de $R_{\min}^{(e)}$ incrementaría Δ_{1BE} de **30%** a **40%**. Este resultado enfatiza la necesidad de un cuidadoso ajuste del caudal operativo de H_2 para reducir las pérdidas de 1-buteno al mínimo posible.

La región inferior a la curva $R_{\min}^{(e)}$ corresponde a caudales de H_2 o masas de catalizador insuficientes para lograr la especificación.

Se concluye que la operación debería ser llevada a cabo respetando las condiciones operativas determinadas por $R_{\min}^{(e)}$. Resta por juzgar la diferencia entre trabajar con bajos o altos valores de τ .

Desde el punto de vista de la selectividad serán convenientes los menores valores de τ pues las pérdidas de 1-buteno sobre la curva aumentan desde $\Delta_{1BE} = 27\%$ hasta **30%** al pasar de $\tau = \tau_{lim}$ a $\tau = 1.560$. Esta leve variación en la selectividad se debe a que al aumentar el caudal de vapor, como consecuencia del aumento del caudal de H_2 , disminuyen las resistencias al transporte de los hidrocarburos a través de las interfaces.

Sin embargo, practicar la operación con masas de catalizador correspondientes a $\tau = \tau_{lim}$ no será operativamente conveniente por los siguientes motivos.

En primer lugar, debido a la extrema sensibilidad de $R_{\min}^{(e)}$ en esta zona, variaciones en el caudal de la corriente de hidrocarburos o composición de la misma, requerirán grandes cambios en el caudal de H_2 para lograr la especificación con la longitud de lecho disponible.

Por otra parte, para $\tau = \tau_{lim}$, luego de un cierto tiempo del catalizador en servicio, su desactivación usual haría impracticable la operación.

Finalmente, los elevados caudales de H_2 requeridos incrementarán significativamente la pérdida de carga. Por ejemplo, para $\tau = \tau_{lim}$ y $\tau = 1.560$ corresponden longitudes de lecho de **11.0 m** y **13.9 m**, resultando la pérdida de carga unitaria computada de **$3.50 \cdot 10^{-1}$** y **$6.25 \cdot 10^{-2}$ atm/m**, respectivamente.

Con base en los elementos de análisis expuestos, será conveniente llevar a cabo la operación en la zona de bajos caudales de H_2 , a expensas de un ligero incremento en la pérdida de 1-buteno. Cabe destacar que, en consecuencia, la especificación de pureza se alcanzará en la situación de existencia de una única fase fluida líquida a la salida del reactor.

Debido al comportamiento asintótico de $R_{\min}^{(e)}$ en la zona de operación seleccionada, será conveniente definir un valor característico de τ relevante como índice de diseño.

En la **Figura III.3** se ha señalado como valor característico del módulo τ , que se denominará “crítico”, al valor $\tau_{crit} = 1.439$. La definición de τ_{crit} se adoptó fijando la concentración de H_2 a la salida del reactor igual al contenido final permitido de 1-buteno y 1,3-butadieno, *i.e.* **100 ppm** en el caso de la **Figura III.3**. Para la cantidad de catalizador asociada a τ_{crit} se calculó $R_{\min}^{(e)} = 2.547$.

Dicho valor de $R_{\min}^{(e)}$ resulta prácticamente igual al valor asintótico de la ordenada, $R_{asint}^{(e)}$, y en lo

que sigue se considerará $R_{\min}^{(e)} (\tau > \tau_{\text{crit}}) = R_{\text{asint}}^{(e)}$.

El empleo de una cantidad de catalizador que asegure valores de τ mayores que τ_{crit} durante todo el período operativo antes de la regeneración o cambio del mismo, permitirá una operación caracterizada por bajas pérdidas de carga y leves modificaciones en el caudal de H_2 ante eventuales perturbaciones en los caudales de hidrocarburos.

Dada la relevancia de τ_{crit} como parámetro de diseño, de $R_{\text{asint}}^{(e)}$ como variable operativa, y de Δ_{1BE} como indicador de la selectividad del proceso, los mismos serán empleadas a continuación para el análisis de performance en función de: el grado de pureza especificado, el contenido de 1-butino y 1,3-butadieno en la alimentación, y las características cinéticas del catalizador.

III.1.5 VARIACIÓN DE LA SELECTIVIDAD CON EL CAUDAL DE HIDRÓGENO.

Para cuantificar el deterioro de la selectividad cuando $R^{(e)}$ se incrementa por sobre $R_{\min}^{(e)}$ se realizó la simulación del proceso computando los valores de Δ_{1BE} en función de $R^{(e)}$ para un valores fijos de τ .

Los resultados graficados en la **Figura III.4** fueron obtenidos empleando el caudal y composición de la corriente de hidrocarburos “típicos” de la **Tabla I.1**.

Tal como fuera previamente analizado es aconsejable diseñar la unidad empleando valores de τ mayores que τ_{crit} . En las condiciones de la **Figura III.4** $\tau_{\text{crit}} = 1.439$ y los datos fueron calculados para dos valores de τ : **1.560** y **2.750**. Para cada uno de ellos se incrementó $R^{(e)}$ por sobre el valor definido por $R_{\text{asint}}^{(e)}$, lo cual equivale a una trayectoria vertical en la **Figura III.3**.

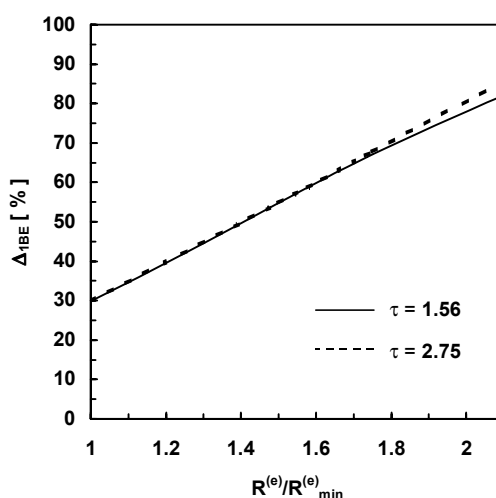


Figura III.4. Pérdidas de 1-buteno en función del caudal molar global de H_2 .

El perjuicio de trabajar con valores de $R^{(e)} > R_{\min}^{(e)}$ queda claramente expuesto. Al operar con valores de $R^{(e)}$ un **60 %** mayores que el mínimo requerido para alcanzar la especificación, Δ_{1BE} se incrementó al **doblo** en un nivel de pérdidas muy importante. La conversión especificada de 1,3-butadieno se superó ampliamente, pero el exceso de H_2 , en una mezcla que contiene trazas de la diolefina, será consumido por la hidrogenación de 1-buteno.

Para valores de $R^{(e)}/R_{\min}^{(e)}$ inferiores a **1.8** el H_2 prácticamente se agota antes de alcanzar el fin del lecho, para ambos valores empleados de τ . En consecuencia, las pérdidas de 1-buteno coinciden. La diferencia entre las pérdidas correspondientes a valores de $\tau = 1.560$ y **2.750** sólo resulta notoria para relaciones $R^{(e)}/R_{\min}^{(e)}$ superiores a **1.8**, cuando el H_2 no se alcanza a agotar para $\tau = 1.560$, pero sí para la mayor masa de catalizador correspondiente a $\tau = 2.750$, ocasionando un deterioro adicional de la selectividad.

III.1.6 INFLUENCIA DEL GRADO DE PUREZA DESEADO.

En la **Figura III.5** se ha representado la variación de τ_{crit} , $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} en función de la tolerancia en el contenido de impurezas. Estos resultados fueron obtenidos con base en los datos de la **Tabla I.1**.

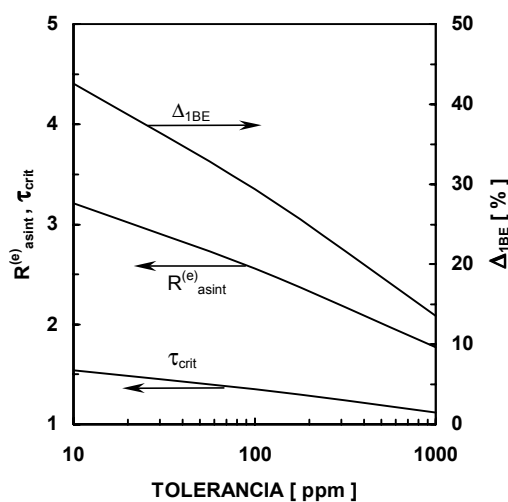


Figura III.5. Variación de los indicadores $R_{asint}^{(e)}$, τ_{crit} y Δ_{1BE} en función de la tolerancia de impurezas.

El aumento de $R_{asint}^{(e)}$ al disminuir la tolerancia es consecuencia del consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación de 1-buteno en la sección final del reactor donde la concentración de 1,3-butadieno no es suficiente para saturar la superficie catalítica.

A los fines de disminuir el contenido de impurezas de **100 ppm a 10 ppm** sólo sería necesario un leve incremento de $\cong 1 \%$ del caudal de H_2 si el catalizador fuera idealmente selectivo. El aumento de $R_{asint}^{(e)}$ del **26 %** indica que en la fracción final del lecho, en la cual la concentración de 1,3-butadieno decrece entre **100 y 10 ppm**, tiene lugar una extensa hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno responsable del mayor consumo de H_2 .

Es evidente que para requisitos de pureza exigentes, resultaría necesario un catalizador de mayor selectividad para evitar significativas pérdidas de 1-buteno.

La variación de τ_{crit} es consecuencia de la necesidad de incrementar la masa de catalizador cuando se exige una mayor conversión de impurezas. Es de notar que a pesar del amplio rango de tolerancias graficado, τ_{crit} cambia sólo un **14 %** entre los extremos. Debe guardarse cuidado en la interpretación de este resultado.

La fracción del lecho en la cual el 1-buteno alcanza una conversión total se mantiene prácticamente constante e igual a **9.60 m** en todo el intervalo de tolerancias de la **Figura III.5**. Sin embargo, las longitudes totales de lecho computadas para las tolerancias de **10 y 100 ppm** son **14.8 y 12.9 m**, de los cuales los últimos **5.2 y 3.3 m**, respectivamente, son empleados en alcanzar la conversión especificada de 1,3-butadieno. Es decir, que si bien la longitud total del lecho sufrió una moderada variación del **14 %**, la fracción de la masa de catalizador en la cual se produce la casi totalidad de la conversión requerida de 1,3-butadieno aumentó un **60 %**.

El aumento de la longitud del lecho al disminuir la tolerancia es un resultado de importancia práctica frente a un mercado demandante de productos con mayor exigencia de pureza.

III.1.7 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE 1,3-BUTADIENO Y 1-BUTENO EN LA ALIMENTACIÓN.

En la **Figura III.6** se muestra el efecto de la modificación en el contenido relativo de 1-buteno y 1,3-butadieno en una alimentación cuya concentración de impurezas es constante: $z_{BD}^{(e)} + z_{BY}^{(e)} = 10^{-2}$. Los datos de Δ_{1BE} graficados corresponden a los valores de $R_{asint}^{(e)}$ y τ_{crit} computados para una tolerancia de **100 ppm**, siendo los valores de temperatura y presión los listados en la **Tabla I.1**.

Las variaciones en $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} causadas por un cambio en la composición de las impurezas son notorias. Éstas se deben a que la hidrogenación de 1-buteno es significativamente más selectiva y lenta que la hidrogenación de 1,3-butadieno (ver **Figura III.2b**).

Los resultados de la **Figura III.6** han sido computados con un conjunto de constantes de adsorción cuya relación es (ver **Tabla I.7**)

$$K_{BY}^{ad} : K_{BD}^{ad} : K_{1BE}^{ad} \cong 10^4 : 10^2 : 1.$$

En el extremo $z_{BD}^{(e)} = 0$ el valor asintótico $R_{asint}^{(e)} = 1.16$ indica que es necesario un exceso de sólo **16 %** de H_2 por sobre el requisito estequiométrico, debido a la hidrogenación de 1-buteno. Sin embargo, el

consumo de 1-buteno, por hidrogenación e isomerización, es compensado por su formación a partir del 1-butino, lográndose una producción neta $\Delta_{1BE} = -1.44 \%$.

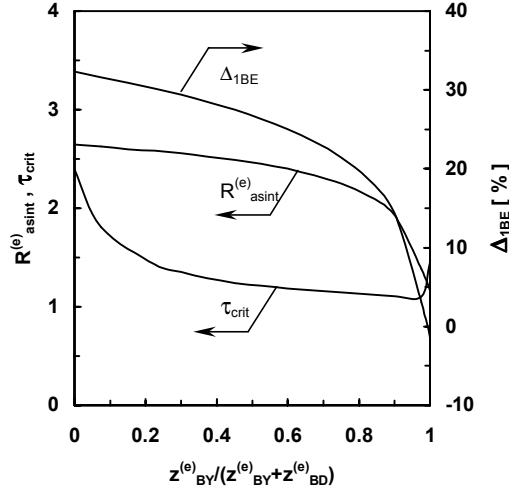


Figura III.6. Variación de los indicadores $R_{asint}^{(e)}$, τ_{crit} y Δ_{1BE} en función de la composición de impurezas en la alimentación.

A medida que aumenta $z_{BD}^{(e)}$, y disminuye $z_{BY}^{(e)}$, será necesario incorporar una mayor caudal de H_2 a los fines de compensar su consumo en la hidrogenación de 1-buteno, como consecuencia de la menor capacidad de inhibición del 1,3-butadieno respecto de la del 1-butino. El mayor caudal de H_2 y la pérdida de 1-buteno explican el aumento de $R_{asint}^{(e)}$ y de Δ_{1BE} .

El valor de τ_{crit} disminuye aproximadamente a la **mitad** al aumentar el contenido de 1-butino desde $z_{BY}^{(e)} / (z_{BY}^{(e)} + z_{BD}^{(e)}) = 0$ hasta valores cercanos a la unidad. Esta característica se debe a que el 1-butino se consume, prácticamente hasta su extinción, en orden cero y con muy bajas resistencias difusionales, debido a la ya mencionada lentitud de su reacción de hidrogenación. Por lo tanto su velocidad de consumo resulta prácticamente uniforme e igual al valor de referencia adoptado en la definición de τ , Ecs. **III.6 – III.7**. Esta descripción explica el valor de $\tau_{crit} = 1.11$ de la **Figura III.6** cuando el contenido de impurezas está formado por un **97.5 %** de 1-butino. Al continuar disminuyendo el contenido de 1,3-butadieno hasta un valor nulo en la alimentación, se observa un leve aumento de τ_{crit} . Este hecho se debe a la abrupta caída de $R_{asint}^{(e)}$ al aproximarse a $z_{BY}^{(e)} / (z_{BY}^{(e)} + z_{BD}^{(e)}) = 1$. El bajo caudal de H_2 origina que un **65 %** del lecho opere en fase líquida, de manera tal que la hidrogenación de 1-butino procede con una continua disminución de $x_{H_2}^I$ a través de una extensa fracción de lecho.

En el extremo $z_{BY}^{(e)} = 0$ resulta $\tau_{crit} = 2.40$. Este elevado valor se debe a que la hidrogenación de

1,3-butadieno no es tan selectiva como la del 1-butino, de manera tal que a bajas concentraciones de 1,3-butadieno el 1-buteno reacciona compitiendo efectivamente con la diolefina. También contribuirán al aumento de τ_{crit} los gradientes de concentración que resultan más importantes que para el caso de la reacción del 1-butino.

Con el fin de analizar la masa de catalizador necesaria que acompaña a las variaciones de la composición de impurezas, es necesario remarcar que el módulo τ depende de la composición de la alimentación, motivo por el cual la masa de catalizador no puede inferirse como proporcional a τ_{crit} en las condiciones de la **Figura III.6**. En efecto, mientras que τ_{crit} disminuye hasta aproximadamente la mitad al aumentar la relación $z_{BY}^{(e)} / (z_{BY}^{(e)} + z_{BD}^{(e)})$, la longitud de reactor se incrementa desde **5.7 m** hasta **39.1 m**, correspondiendo a un aumento de aproximadamente **7** veces de la masa de catalizador.

El importante aumento de la cantidad de catalizador con $z_{BY}^{(e)}$ se debe a que la velocidad de reacción del 1-butino es mucho menor que la del 1,3-butadieno, aproximadamente **10** veces para el orden cero de ambos reactivos.

III.1.8 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES.

En los títulos anteriores se investigó el comportamiento de los tres indicadores de performance: $R_{asint}^{(e)}$, τ_{crit} y Δ_{1BE} , empleando los parámetros cinéticos del catalizador denominado MDC (ver **Tabla I.7**).

En base a la información cinética obtenida con los otros dos catalizadores empleados en este trabajo, se verifica que las características cualitativas observadas para el material MDC pueden se extendidas a los catalizadores MEB y PLD.

Sin embargo, resultará de utilidad presentar las variaciones de los indicadores de performance en función de la aptitud selectiva de los materiales catalíticos comerciales empleados.

La selectividad del catalizador será caracterizada mediante las siguientes relaciones:

$$S_{iso} = \frac{k_4}{k_2 + k_3}, \quad (\text{III.10})$$

y

$$S_{hidro} = \frac{k_5}{k_2 + k_3}; \quad (\text{III.11})$$

De acuerdo al esquema de reacciones presentado en la **Figura I.1**, el primer cociente, S_{iso} , expresa la relación entre la velocidad de consumo de 1-buteno por isomerización a 2-butenos respecto de la velocidad de hidrogenación de 1,3-butadieno. El índice S_{hidro} mide la relación entre las velocidades de hidrogenación del 1-buteno y de la diolefina. Resulta claro que un catalizador que exhiba características de selectividad deseables, deberá poseer bajos valores de S_{iso} y S_{hidro} .

A los fines de mejorar la selectividad, catalizadores con un amplio rango de valores de S_{iso} y S_{hidro} son obtenidos en la práctica por la adición de un segundo metal a la fase activa básica Pd ([Hightower et al.](#), 1993; [Miura et al.](#), 1993).

En este estudio se realizó la caracterización cinética de tres catalizadores comerciales del tipo “ cáscara de huevo ” cuyos valores de S_{iso} y S_{hidro} fueron informados en la [Tabla I.6](#). Para mayor comodidad, en la [Tabla III.1](#) se reiteran los valores S_{iso} y S_{hidro} .

El efecto de los valores de S_{iso} y S_{hidro} se puede visualizar en las [Figuras III.7a y III.7b](#). Estos resultados fueron computados para una tolerancia de **100 ppm** y los valores de Δ_{1BE} son los obtenidos para una longitud de reactor y caudal de H_2 correspondientes a τ_{crit} y $R_{asint}^{(e)}$. El resto de las condiciones operativas corresponden al caso “ típico ” de la [Tabla I.1](#).

Tabla III.1. Selectividad característica de tres catalizadores comerciales.

DENOMINACIÓN	S_{iso}	S_{hidro}
MEB	$1.638 \cdot 10^{-2}$	$5.154 \cdot 10^{-4}$
MDC	$6.334 \cdot 10^{-2}$	$1.954 \cdot 10^{-2}$
PLD	$9.204 \cdot 10^{-2}$	$1.917 \cdot 10^{-2}$

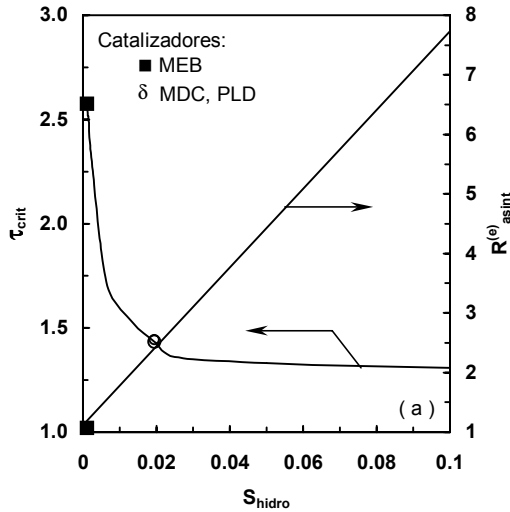


Figura III.7a. Variación de τ_{crit} y $R_{asint}^{(e)}$ en función del parámetro de selectividad S_{hidro} ($S_{iso} = 6.334 \cdot 10^{-2}$). Comparación de los tres catalizadores comerciales empleados.

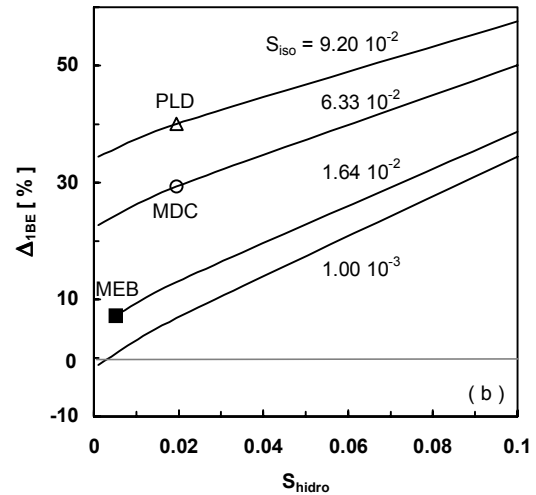


Figura III.7b. Variación de Δ_{1BE} en función de S_{hidro} empleando S_{iso} como parámetro. Comparación de los tres catalizadores comerciales empleados.

Los coeficientes cinéticos de la hidrogenación del 1,3-butadieno, k_2 y k_3 , participan en la definición de τ . Para una mayor claridad de análisis, se supuso que la variación de S_{iso} y S_{hidro} es debida a k_4 y k_5 dejando k_2 y k_3 fijos. De esta manera, la variación de τ_{crit} reflejará directamente la variación de la masa de catalizador.

Dado que las reacciones de isomerización de 1-buteno no consumen H_2 , los valores de S_{iso} no afectarán de manera relevante a $R_{asint}^{(e)}$ ni a τ_{crit} . Por tal motivo, en la **Figura III.7a** sólo se tuvo en cuenta el efecto de S_{hidro} . Se ubican en esta figura las posiciones correspondiente a los catalizadores ensayados experimentalmente (ver **Tabla III.1**).

Como es de esperar, $R_{asint}^{(e)}$ aumenta con S_{hidro} , debido a que mayores cantidades de H_2 serán consumidas en la reacción de hidrogenación de 1-buteno.

La variación observada de τ_{crit} no es obvia. Por ejemplo, no resulta evidente porqué el catalizador MDC con $S_{hidro} = 1.954 \cdot 10^{-2}$ requiere un valor $\tau_{crit} = 1.439$, mientras que el catalizador MEB más selectivo, $S_{hidro} = 5.154 \cdot 10^{-4}$, requiere $\tau_{crit} = 2.655$. Estos valores corresponden a longitudes de lecho de **13.9 m** y **25.9 m** respectivamente, representando una cantidad de catalizador MEB de casi **50 %** en exceso respecto a la del catalizador MDC.

La razón del incremento de τ_{crit} para el catalizador más selectivo se debe a que el mismo requiere una menor cantidad de H_2 . Ello hace que la fase vapor se extinga cuando aún permanece una alta concentración de 1,3-butadieno: **2500 ppm**. A partir de esta condición, el 1,3 butadieno se consume hasta alcanzar la tolerancia de **100 ppm** con una concentración de H_2 disuelto en permanente disminución. En cambio, para el catalizador MDC la extinción de la fase vapor recién ocurre cuando la concentración de 1,3-butadieno se ha reducido hasta aproximadamente **150 ppm**, quedando sólo una pequeña cantidad para reaccionar con concentración de H_2 disuelto en disminución.

En la **Figura III.7b** se pone de manifiesto el perjuicio que ocasionan sobre la selectividad ambas reacciones del 1-buteno: su hidrogenación e hidro-isomerización.

Para una misma capacidad de hidrogenación del 1-buteno, los catalizadores con mayor capacidad para hidro-isomerizar resultan menos selectivos. Por ejemplo, los materiales MDC y PLD presentan valores similares de $S_{hidro} \cong 1.9 \cdot 10^{-2}$. Sin embargo, el mayor valor de S_{iso} del catalizador PLD incrementa un **30 %** la pérdida de 1-buteno respecto de la observada para el MDC. Desde el punto de vista de la selectividad, el catalizador MEB se ve favorecido por los bajos valores de S_{hidro} y S_{iso} , conduciendo a valores de pérdidas de 1-buteno **200 %** menores que las correspondientes al material MDC.

CONCLUSIONES.

En este Capítulo se han informado los resultados del análisis del funcionamiento de una unidad industrial de hidrogenación selectiva para la obtención de 1-buteno de alta pureza, obtenidos mediante la

resolución numérica del modelo simplificado desarrollado en el Capítulo II.

Mediante el análisis de los *perfiles de composición* y de la *variación de la distribución de fases* a través del lecho se distinguieron en el mismo tres zonas características.

En la primer zona el único cambio significativo es la conversión total del 1-butino de manera completamente selectiva. Esta primera fracción del lecho no generará consecuencias prácticas sobre la selectividad, aunque es de fundamental importancia para evaluar la masa de catalizador necesaria. En la segunda zona procede la mayor parte de la conversión de 1,3-butadieno con un extenso consumo de 1-buteno. En la tercer zona, se alcanza la especificación en presencia sólo de la fase la líquida. Esta zona también contribuye a deteriorar la selectividad.

La complejidad del proceso fue analizada mediante tres índices relacionados con el menor caudal operativo de H_2 necesario para obtener un determinado grado de pureza, $R_{\min}^{(e)}$, con la masa de catalizador, τ , y con la pérdida de 1-buteno, Δ_{1BE} .

Se elaboró un *plano de operación* del reactor en el cual se identificaron dos regiones: la de caudales de H_2 mayores que los determinados por la relación $R_{\min}^{(e)}(\tau)$ en la cual se alcanza la especificación aunque con pérdidas innecesarias de 1-buteno, y la correspondiente al empleo de caudales menores, que harán imposible lograr la conversión deseada de impurezas. Se concluyó que es recomendable llevar a cabo la operación sobre la curva $R_{\min}^{(e)}(\tau)$ a fin de obtener bajas pérdidas de 1-buteno. Sobre esta curva, es conveniente ubicar la operación en la zona de las mayores masas de catalizador, $\tau > \tau_{\text{crit}}$, y menores caudales de H_2 . De esta manera, resultarán menores pérdidas de carga y una menor sensibilidad de la conversión de impurezas con el caudal de H_2 frente a eventuales cambios de la composición de la alimentación, y frente a un cierto grado de desactivación del catalizador.

La conclusión más significativa es que una vez instalado el reactor y para un catalizador disponible, la variable operativa de mayor relevancia para llevar a cabo el proceso en forma eficiente es el caudal de alimentación de H_2 . El *caudal operativo de H_2* es una variable crucial del proceso y debe ser estrictamente controlado a los fines de alcanzar la conversión deseada de 1-butino y 1,3-butadieno minimizando las pérdidas de 1-buteno.

La exigencia de un mayor *grado de pureza* tendrá una influencia relevante sobre las pérdidas de 1-buteno. Al disminuir la tolerancia de impurezas se requiere aumentar $R_{\min}^{(e)}$ debido al consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación de 1-buteno en la sección final del reactor, donde la concentración de 1,3-butadieno no es suficiente para saturar la superficie catalítica.

La variación de las *cantidades relativas de 1-butino a 1,3-butadieno en la alimentación* afectará significativamente la masa de catalizador, el caudal de alimentación de H_2 y la selectividad. Debido a la baja velocidad y elevada selectividad de la hidrogenación de 1-butino, un incremento de la concentración del mismo en el corte de C_4 's — manteniendo el caudal de alimentación de impurezas constante — requerirá de una mayor masa de catalizador para alcanzar la especificación de pureza, aunque permitirá trabajar con alta selectividad y bajos caudales de H_2 .

El comportamiento cualitativo del reactor y la incidencia de las variables analizadas no dependen del *catalizador utilizado*, sin embargo la magnitud de los índices analizados sí depende de las características del material catalítico.

Finalmente, se concluye que el modelo desarrollado puede ser empleado como guía de diseño mediante la estimación de τ_{crit} , como una herramienta para la operación eficiente de una unidad industrial, pues pone a disposición los valores de $R_{asint}^{(e)}$, y para la selección del catalizador.

La explicación de los resultados informados requirió, oportunamente, la discusión de los efectos de los gradientes de concentración en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, aunque sin recurrir a un estudio sistemático de la influencia de dichos gradientes. En el siguiente Capítulo, se alcanzará una ponderación cuantitativa de la incidencia de las restricciones difusionales en las películas líquidas de ambas interfaces. A partir de estas conclusiones, se desarrollarán expresiones que permitirán el cálculo analítico de $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} .

EXPRESIONES EXPLÍCITAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA PERFORMANCE DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO Y ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES

Sección 1. **DERIVACIÓN DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS.**

Sección 2. **ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES.**

En el Capítulo III se destacó que el control riguroso del caudal operativo de H_2 es esencial para llevar a cabo la purificación de 1-buteno evitando un deterioro innecesario de la selectividad. Sin embargo, el caudal de alimentación de H_2 que conduce a una operación eficiente presenta un comportamiento complejo con las variables de proceso.

El propósito de este Capítulo es presentar relaciones aproximadas entre la composición de la corriente de proceso y las características cinéticas del catalizador, que permiten estimar en forma sencilla la pérdida de 1-buteno y el caudal de alimentación de H_2 en unidades adecuadamente diseñadas. La pérdida de 1-buteno se expresó convenientemente mediante Δ_{1BE} , Ec. **III.8**. El caudal de alimentación de H_2 aconsejado es aquel que conduce al agotamiento de H_2 a la profundidad del lecho en la cual se alcanza exactamente la conversión especificada de impurezas, $R_{a\text{ sint}}^{(e)}$ (*cfr.* III.1.4). La evaluación de ambas variables de manera simple, puede resultar de suma utilidad en el caso de plantas industriales que operan con frecuentes cambios en la composición de la alimentación.

Estas expresiones están basadas en una aproximación pseudo-homogénea que ignora las limitaciones difusionales al transporte de materia en la interfase líquido-vapor y líquido-sólido.

A los fines de justificar el empleo de dichas expresiones, será necesario realizar un estudio cuantitativo de la relevancia de las limitaciones difusionales sobre la performance del proceso, para lo cual se recurrirá al modelo de trabajo desarrollado en el Capítulo II. Este estudio involucra discriminar la influencia de cada resistencia en particular — líquido-vapor y líquido-sólido — y la incidencia de cada una de ellas sobre el reactivo gaseoso, H_2 , y sobre los reactivos líquidos, hidrocarburos insaturados.

En un contexto más amplio, las expresiones aproximadas son una herramienta complementaria del modelo riguroso, debido a que exponen de manera explícita las relaciones entre las variables de mayor significación del proceso — composición de la alimentación, características del catalizador y especificación de pureza — con las pérdidas de 1-buteno y el caudal de alimentación de H_2 .

IV.1 DERIVACIÓN DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS.

IV.1.1 SUPOSICIONES DE LAS EXPRESIONES APROXIMADAS.

A los fines de derivar las relaciones aproximadas se establecerán las siguientes suposiciones:

- ♣ los caudales molares individuales de cada hidrocarburo en la fase vapor, V_j , son despreciables frente a los respectivos caudales molares globales, F_j ;
- ♣ se desprecian todas las resistencias difusionales al transporte de materia desde el seno de la fase vapor hasta la superficie del catalizador.

La primer condición resulta aceptable con base en los resultados numéricos obtenidos con el modelo riguroso. Por ejemplo, bajo las “ condiciones típicas ” de operación ” de la [Tabla I.1](#), se cumple que $(F_j / V_j) > 30$ en todo el reactor. La segunda hipótesis es necesaria para el desarrollo de las expresiones aproximadas y su validez se verificará en este Capítulo.

IV.1.2 DESARROLLO DE LAS EXPRESIONES PARA EL CÁLCULO DE $R_{asint}^{(e)}$ Y Δ_{1BE} .

A partir de la hipótesis de Flujo Pistón (*cfr.* I.1.6) y en ausencia de limitaciones difusionales en las interfase líquido-sólido, los cocientes entre las velocidades de reacción del 1-butino, del 1-buteno y del n-butano respecto del 1,3-butadieno, puede formularse de la siguiente manera (ver [Tabla I.3](#)):

$$\frac{r_{BY}}{r_{BD}} = \frac{dF_{BY}}{dF_{BD}} = \frac{k_1 x_{BY}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L}, \quad (IV.1)$$

$$\frac{r_{1BE}}{r_{BD}} = \frac{dF_{1BE}}{dF_{BD}} = \frac{k_1 x_{BY}^L + k_2 x_{BD}^L - (k_4 + k_5) x_{1BE}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L}, \quad (IV.2)$$

y

$$\frac{r_{nBA}}{r_{BD}} = \frac{dF_{nBA}}{dF_{BD}} = - \frac{k_5 x_{1BE}^L}{(k_2 + k_3) x_{BD}^L} . \quad (IV.3)$$

La fracción molar de los hidrocarburos en el seno de la fase líquida es:

$$x_j^L = \frac{L_j}{L} . \quad (IV.4)$$

Mediante la primer hipótesis , $V_j \ll F_j$, las fracciones molares (IV.4) pueden aproximarse según:

$$x_j^L = \frac{L_j}{L} = \frac{F_j - V_j}{F - V} \cong \frac{F_j}{F} ; \quad (IV.5)$$

siendo la máxima desviación entre los valores de x_j^L , calculados mediante el modelo riguroso, y sus estimaciones (IV.5), igual a 2 %.

Por consiguiente, las Ecs. (IV.1) – (IV.3) pueden escribirse en términos de los caudales molares globales de cada C_4 involucrado resultando:

$$\frac{dF_{BY}}{dF_{BD}} = \frac{k_1 F_{BY}}{(k_2 + k_3) F_{BD}} , \quad (IV.6)$$

$$\frac{dF_{1BE}}{dF_{BD}} = \frac{k_1 F_{BY} + k_2 F_{BD} - (k_4 + k_5) F_{1BE}}{(k_2 + k_3) F_{BD}} , \quad (IV.7)$$

y

$$\frac{dF_{nBA}}{dF_{BD}} = - \frac{k_5 F_{1BE}}{(k_2 + k_3) F_{BD}} . \quad (IV.8)$$

Las condiciones de contorno de las Ecs. (IV.6) – (IV.8) son los correspondientes caudales molares en la alimentación: $F_j = F_j^{(e)}$ cuando $F_{BD} = F_{BD}^{(e)}$.

En virtud de la operación isotérmica del reactor (*cfr.* II.1.5), los coeficientes cinéticos no varían a lo largo del lecho. Por consiguiente, las Ecs. (IV.6) – (IV.8) pueden integrarse analíticamente.

Integrando la Ec. (IV.6) se obtiene

$$F_{BY} = F_{BY}^{(e)} \chi^v ; \quad (IV.9)$$

siendo:

$$\chi = \frac{F_{BD}}{F_{BD}^{(e)}} , \quad (IV.10)$$

y

$$v = \frac{k_1}{k_2 + k_3} . \quad (IV.11)$$

Empleando la Ec. (IV.9) en las relaciones diferenciales (IV.7) y (IV.8) resulta luego de la integración de las mismas,

$$F_{1BE} = F_{1BE}^{(e)} \chi^{(S_{iso} + S_{hidro})} + F_{BY}^{(e)} \left[\frac{v}{v - (S_{iso} + S_{hidro})} \right] \left[\chi^{(S_{iso} + S_{hidro})} - \chi^v \right] - F_{BD}^{(e)} \left[\frac{k_2}{(1 - S_{iso} - S_{hidro})(k_2 + k_3)} \right] \left[\chi - \chi^{(S_{iso} + S_{hidro})} \right], \quad (IV.12)$$

y

$$F_{nBA} = F_{nBA}^{(e)} - S_{hidro} \left\{ F_{BY}^{(e)} \left[\frac{v}{v - (S_{iso} + S_{hidro})} \right] \left[\frac{\chi^{(S_{iso} + S_{hidro})} - 1}{S_{iso} + S_{hidro}} - \frac{\chi^v - 1}{v} \right] - F_{BD}^{(e)} \left[\frac{k_2}{(1 - S_{iso} - S_{hidro})(k_2 + k_3)} \right] \left[\frac{\chi^{(S_{iso} + S_{hidro})} - 1}{(S_{iso} + S_{hidro})} - \chi + 1 \right] + F_{1BE}^{(e)} \left[\frac{\chi^{(S_{iso} + S_{hidro})} - 1}{S_{iso} + S_{hidro}} \right] \right\}; \quad (IV.13)$$

en las cuales $S_{iso} = [k_4 / (k_2 + k_3)]$ y $S_{hidro} = [k_5 / (k_2 + k_3)]$, son indicativas de la selectividad del catalizador: cuanto mayor es la selectividad del catalizador menores deben ser sus valores (*cfr.* III.1.8).

Para los valores de los coeficientes cinéticos empleados en la simulación, correspondientes al catalizador denominado MDC (ver **Tabla I.7**), v y la relación $[v / (S_{iso} + S_{hidro})]$ resultan:

$$v = 12, \quad (IV.14)$$

y

$$v / (S_{iso} + S_{hidro}) = 145. \quad (IV.15)$$

Estos elevados valores reflejan el hecho que el 1,3-butadieno y el 1-buteno comienzan a reaccionar recién cuando se ha agotado el 1-buteno, resultando su hidrogenación completamente selectiva. En consecuencia, se procederá a adoptar:

$$v \gg 1, \quad (IV.16)$$

y

$$v / (S_{iso} + S_{hidro}) \gg 1. \quad (IV.17)$$

Además, si la operación satisface el objetivo tecnológico de convertir hasta trazas las impurezas, deberán cumplirse las siguientes propiedades:

$$F_{BY}^{(s)} \cong 0, \quad (IV.18)$$

y

$$\chi_{(s)} = \frac{F_{BD}^{(s)}}{F_{BD}^{(e)}} \ll 1. \quad (IV.19)$$

Las Ecs. (**IV.9**), (**IV.12**) y (**IV.13**), son válidas, respecto de las hipótesis propuestas, a lo largo de todo el lecho, aunque su empleo será útil específicamente en la sección de salida del mismo. Considerando las Ecs. (**IV.16**) – (**IV.19**), los caudales molares de 1-buteno y n-butano, Ecs. (**IV.12**) y (**IV.13**), en el efluente del reactor resultan:

$$F_{1BE}^{(s)} = (F_{BY}^{(e)} + F_{1BE}^{(e)}) \chi_{(s)}^{(S_{iso} + S_{hidro})} - F_{BD}^{(e)} \left[\frac{k_2}{(1 - S_4 - S_5)(k_2 + k_3)} \right] \left[\chi_{(s)} - \chi_{(s)}^{(S_{iso} + S_{hidro})} \right], \quad (IV.20)$$

y

$$F_{nBA}^{(s)} = F_{nBA}^{(e)} - S_{hidro} \left\{ (F_{BY}^{(e)} + F_{1BE}^{(e)}) \left[\frac{\chi_{(s)}^{(S_{iso} + S_{hidro})} - 1}{S_{iso} + S_{hidro}} \right] - F_{BD}^{(e)} \left[\frac{k_2}{(1 - S_{iso} - S_{hidro})(k_2 + k_3)} \right] \left[\frac{\chi_{(s)}^{(S_{iso} + S_{hidro})} - 1}{(S_{iso} + S_{hidro})} - \chi_{(s)} + 1 \right] \right\}. \quad (IV.21)$$

El caudal molar de los 2-butenos en el efluente puede ser escrito a partir de un balance de C_4 's,

$$F_{2BE}^{(s)} = (F_{BY}^{(e)} + F_{BD}^{(e)} + F_{1BE}^{(e)} + F_{2BE}^{(e)} + F_{nBA}^{(e)}) - (F_{BD}^{(s)} + F_{1BE}^{(s)} + F_{nBA}^{(s)}). \quad (IV.22)$$

El consumo de H_2 puede calcularse a partir de la producción de n-butano y del consumo de 1-butino y de 1,3-butadieno, resultando:

$$F_{H_2}^{(s)} = F_{H_2}^{(e)} - F_{BY}^{(e)} - (F_{BD}^{(e)} + F_{BD}^{(s)}) - (F_{nBA}^{(s)} - F_{nBA}^{(e)}). \quad (IV.23)$$

La expresión buscada para $R_{asint}^{(e)}$ se obtiene a partir del balance del H_2 estableciendo que $F_{H_2}^{(s)} = 0$ una vez que se ha alcanzado la especificación de pureza, i.e. $F_{BD}^{(s)} = F_{BD}^{tol}$,

$$R_{asint}^{(e)} = 1 - \frac{F_{BD}^{tol} + (F_{nBA}^{(s)} - F_{nBA}^{(e)})}{F_{BY}^{(e)} + F_{BD}^{(e)}}; \quad (IV.24)$$

en la cual $F_{nBA}^{(s)}$ Ec. (IV.21) con $\chi_{(s)} = \chi_{tol}$.

La pérdida de 1-buteno, Δ_{1BE} , puede obtenerse a partir de la expresión de la Ec. (IV.20), incorporando $\chi_{(s)} = \chi_{tol}$,

$$\Delta_{1BE} = \left[1 - \chi_{tol}^{(S_{iso} + S_{hidro})} \right] + \left\{ \frac{F_{BY}^{(e)}}{F_{1BE}^{(e)}} \chi_{tol}^{(S_{iso} + S_{hidro})} - \frac{F_{BD}^{(e)}}{F_{1BE}^{(e)}} \left[\frac{k_2}{(1 - S_{iso} - S_{hidro})(k_2 + k_3)} \right] \left[\chi_{tol} - \chi_{tol}^{(S_{iso} + S_{hidro})} \right] \right\}. \quad (IV.25)$$

IV.2 ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES.

La discusión de resultados se centrará en la validez de la aplicación de las expresiones simplificadas para el cálculo de $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} , Ecs. (IV.24) y (IV.25) respectivamente.

Estas expresiones fueron deducidas bajo un conjunto de hipótesis planteadas en IV.1.1, de las cuales resta justificar la atinente a la ausencia de gradientes de concentración en las interfaces. Por tal

motivo, será necesario juzgar cuantitativamente la relevancia de las limitaciones difusionales sobre el empleo de las expresiones aproximadas para el cálculo de $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} , Ecs. (**IV.24**) y (**IV.25**).

A tal fin será de utilidad presentar, inicialmente, un enfoque cualitativo que permita examinar la influencia sobre la selectividad de las resistencias en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido.

Dado que la funcionalidad de las expresiones cinéticas respecto del H_2 es la misma para todo el conjunto de reacciones (ver **Tabla I.3**), la existencia de gradientes de concentración de H_2 no incidirá sobre la selectividad del proceso. Esta característica puede observarse en las Ecs. (**IV.6**) – (**IV.8**).

Para los niveles de temperatura y presión “ típicos ” del proceso estudiado — **50 °C** y **10 atm** — más del **95 %** del contenido global de hidrocarburos se encuentra en la fase líquida. En consecuencia, las presencia eventual de gradientes de concentración en la interfase líquido-vapor, no modificará significativamente la concentración de C_4 's en la fase líquida. Esta conclusión ha sido cuantitativamente verificada mediante la resolución numérica del modelo riguroso.

Estos elementos conceptuales permiten prever que el transporte de los hidrocarburos a través de la interfase líquido-sólido será el fenómeno que, eventualmente, incidirá sobre la precisión de las fórmulas (**IV.24**) y (**IV.25**).

A los fines de verificar cuantitativamente la incidencia despreciable de la resistencia al transporte de materia en la interfase líquido-vapor, y de evaluar la importancia de las limitaciones difusionales en la película líquido-sólido, se estudiará a continuación la influencia que ejercen sobre la performance del proceso aquellas variables que afectan la importancia relativa de la velocidad de transporte de materia respecto de las velocidades de reacción.

IV.2.1 VARIACIÓN DEL ÁREA DE LA SECCIÓN DE FLUJO.

La disminución del área de la sección transversal del lecho (S) produce, para caudales definidos de las corrientes de proceso, un aumento en las velocidades superficiales del vapor y líquido. De acuerdo a las correlaciones empleadas, Ecs. (**I.9**) – (**I.11**), tal aumento de las velocidades de flujo incrementará el valor de los coeficientes de transporte de materia.

El efecto de la variación de S sobre $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} se observa en las **Figuras IV.1** y **IV.2**, respectivamente. Estos resultados corresponden a las condiciones operativas de la **Tabla I.1**, empleando el conjunto de parámetros cinéticos de la **Tabla I.7** correspondientes al catalizador MDC, y para un contenido final de 1,3-butadieno igual a **100 ppm**. En estas figuras se empleó el diámetro de reactor informado en la **Tabla I.1** para definir un valor de referencia de la sección transversal, S_{ref} . La variación de S se presenta en términos relativos respecto de dicho valor de referencia.

En cada figura, la curva 1 corresponde a los resultados calculados con las expresiones aproximadas (**IV.24**) y (**IV.25**). La curva 2 ha sido obtenida empleando el modelo riguroso de trabajo, desarrollado en el Capítulo II, despreciando las resistencias al transporte de materia en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido. La curva 3 ha sido calculada mediante el modelo riguroso teniendo en

cuenta únicamente la resistencia líquido-vapor. Finalmente, los resultados del modelo riguroso que incorpora las limitaciones difusionales en sendas interfaces han sido representados en la curva 4.

Las pequeñas diferencias entre los valores de la curva 2 y sus estimaciones graficadas en la curva 1, se deben a que en los cálculos rigurosos se adopta un valor pequeño del caudal molar de H_2 a la salida del reactor, $F_{H_2}^{(s)} = F_{BD}^{tol}$, aunque no nulo.

Los casos 2 y 3 permiten asegurar que la incidencia sobre la selectividad de los gradientes de concentración en la interfase líquido-vapor es despreciable.

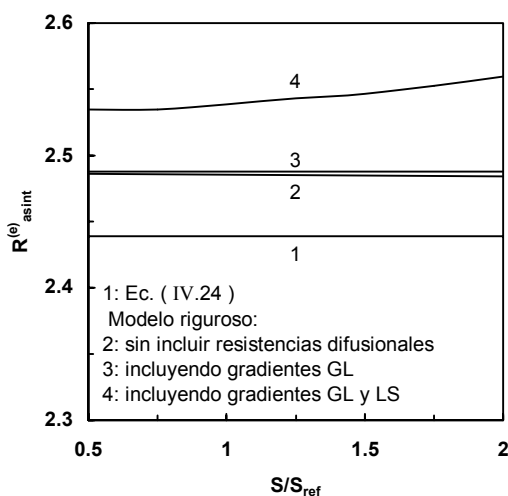


Figura IV.1. Influencia de las limitaciones al transporte de materia sobre $R_{asint}^{(e)}$.

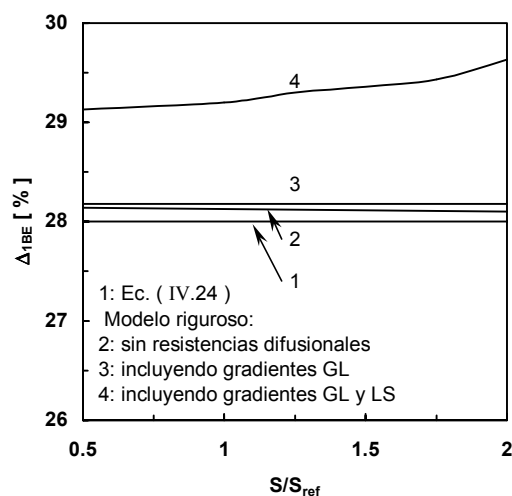


Figura IV.2. Influencia de las limitaciones al transporte de materia sobre Δ_{1BE} .

Este resultado está en acuerdo con el análisis previo. En efecto, una disminución de los coeficientes de transporte líquido-vapor afectará en mayor extensión al reactivo gaseoso H_2 . Por ello, la disminución del contenido de H_2 en el seno del líquido será la única modificación significativa en la práctica. Sin embargo, dado que esta disminución no produce una variación diferenciada entre las velocidades de reacción su influencia sobre la selectividad resulta prácticamente nula.

Comparando las curvas 3 y 4 puede concluirse que el efecto de la resistencia líquido-sólido sobre la selectividad es moderado. La inclusión de esta resistencia produce un aumento máximo de $R_{asint}^{(e)}$ y de Δ_{1BE} del **1.9 %** y del **3.4 %**, respectivamente.

El efecto de la resistencia líquido-sólido sobre la selectividad se manifiesta en su mayor medida durante la hidrogenación del 1,3-butadieno. Para la composición y condiciones usuales de proceso, el 1-buteno se encuentra en la fase líquida con una concentración más de **20 veces** mayor que la del 1,3-butadieno (ver Figura III.2b). En consecuencia, la diolefina sufrirá con mayor impacto la presencia de resistencias difusionales causando un deterioro de la selectividad.

Finalmente, mediante la observación de la curva 4 puede apreciarse con claridad que la variación de S tiene una leve influencia sobre $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} .

La máxima desviación entre las curvas 1 y 4 es del **6.4 %** y del **5.5 %** en las Figuras IV.1 y IV.2, respectivamente. Por lo tanto, se concluye que las fórmulas explícitas (IV.24) y (IV.25) producen una excelente estimación de los valores de $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} computados a partir del modelo riguroso.

A pesar que las resistencias difusionales sobre la selectividad es escasa, éstas no pueden ser ignoradas para el cálculo de la cantidad de catalizador necesaria. En las condiciones de las Figuras IV.1 y IV.2, la masa de catalizador computada para la curva 4 es un **20 %** mayor que la requerida en el caso de la curva 2.

IV.2.2 EFECTO DE LA PRESIÓN.

El efecto de la presión total, P_T , se analizará manteniendo constantes la temperatura y caudales molares de alimentación “ típicos ”.

Un incremento del **50 %** de la presión total de operación, P_T , desde **10 atm**, caso de las Figuras IV.1 y IV.2, hasta **15 atm** ocasiona un aumento irrelevante de Δ_{1BE} desde **29.4 %** hasta un **29.9 %**. Este aumento fue calculado mediante el modelo de trabajo formulado en el Capítulo II.

A los fines de explicar este resultado se comenzará evaluando la variación de los coeficientes de transporte con la presión. El incremento de P_T no modifica sustancialmente la velocidad superficial del líquido y produce una disminución del **60 %** de la velocidad del vapor. Del análisis de las correlaciones empleadas para el cálculo de los coeficientes de transporte (cfr. I.2.1), se desprende que este cambio en las condiciones fluidodinámicas del sistema no introducirá variaciones notables en los mismos.

Respecto de la incidencia de dicho incremento de P_T sobre la velocidad de las reacciones, debe tenerse en cuenta la presión parcial de H_2 aumenta al **doblo**, conduciendo a un aumento de la fracción molar de H_2 en la superficie de las pastillas catalítica desde **$4.8 \cdot 10^{-3}$** hasta **$9.7 \cdot 10^{-3}$** . Por otra parte, dado que el H_2 se encuentra en muy baja proporción en la fase líquida, las fracciones molares de los C_4 's en esta fase no sufren cambios significativos. En consecuencia, la variación de P_T de **10 a 15 atm duplica** las velocidades de reacción.

La insignificante variación de Δ_{1BE} frente a velocidades de reacción **100% mayores**, permite asegurar de manera definitiva que los gradientes de concentración de los hidrocarburos, particularmente en la interfase líquido-sólido, son prácticamente irrelevantes para la selectividad del proceso.

Las expresiones analíticas formuladas en este Capítulo incorporan la influencia de la P_T , puesto que el efecto de la concentración de H_2 no resulta involucrado en dicha formulación. Sin embargo, dada la escasa influencia de P_T sobre la selectividad, es posible emplear estas expresiones en forma confiable para la estimación de Δ_{1BE} frente a diferentes presiones de operación.

IV.2.3 INFLUENCIA DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR.

Otra forma de incrementar la influencia relativa de la velocidad de los procesos difusionales es aumentar directamente los coeficientes cinéticos.

Elevando un **100 %** todos los coeficientes cinéticos respecto de su valor original aumenta la pérdida de 1-buteno levemente hasta un **30 %** por sobre el **29.4 %** de la **Figura IV.2**.

Para esta modificación, la estimación de la pérdida de 1-buteno mediante la Ec. (**IV.25**) continua observando una razonable precisión, $\Delta_{1BE} = 28 \%$.

Esta elevación del **100 %** de los coeficientes cinéticos, ocasiona aproximadamente el mismo efecto sobre la velocidad de reacción que el incremento de presión analizado en IV.2.2, comprobándose que las variaciones obtenidas en ambos ejemplos son similares.

CONCLUSIONES.

La influencia de las limitaciones al transporte de materia hacia la superficie del catalizador sobre la selectividad es moderada para amplias variaciones de las condiciones operativas y de los parámetros cinéticos. En consecuencia, las expresiones sencillas (**IV.24**) y (**IV.25**) pueden ser empleadas de manera confiable para evaluar $R_{asint}^{(e)}$ y Δ_{1BE} de una unidad comercial de hidrorefinación instalada.

Una aplicación práctica de importancia de estas expresiones consiste en su empleo para la rápida estimación de $R_{asint}^{(e)}$ ante, por ejemplo, cambios de composición de la materia prima que debe procesar un reactor en funcionamiento. Para ello, se debe disponer de una colección de medidas previas de los caudales molares individuales que ingresan y salen del reactor, que permiten evaluar, mediante las Ecs. (**IV.20**) – (**IV.22**), las siguientes relaciones entre coeficientes cinéticos: S_{iso} , S_{hidro} y $[k_2 / (k_2 + k_3)]$. Entonces, el valor de $R_{asint}^{(e)}$, requerido para una nueva condición operativa, puede estimarse con razonable precisión mediante la ecuación (**IV.24**).

Finalmente, se destaca que si bien es posible estimar con razonable precisión la pérdida de 1-buteno y el caudal molar de H_2 alimentado mediante las expresiones aproximadas propuestas en este Capítulo, será estrictamente necesario recurrir al modelo matemático riguroso, desarrollado en el Capítulo II, para evaluar la masa de catalizador requerida frente a variaciones de las condiciones operativas.

NOMENCLATURA DE LA PRIMERA PARTE

a_P	área de la superficie de las pastillas de catalizador por unidad de volumen de lecho, [m ⁻¹];
a_{VL}	área de la interfase líquido-vapor por unidad de volumen de lecho, [m ⁻¹];
C_p	capacidad calorífica, [kcal/(kmol K)];
C_T	concentración molar total, [kmol/m ³];
D_{AX}	coeficiente de dispersión axial, [m ² /s];
D_{H_2}	coeficiente de difusión molecular pseudobinario del H ₂ en la mezcla de hidrocarburos, [m ² /s];
D_{HC}	coeficiente de difusión molecular pseudobinario de un hidrocarburo genérico en la mezcla de hidrocarburos, [m ² /s];
D_{kj}	coeficiente de difusión molecular binario de la especie “ j ” en la especie “ k ”, [m ² /s];
d_P	diámetro de las pastillas de catalizador, [m];
d_T	diámetro del reactor, [m];
F	caudal molar global, [kmol/h];
F_j	caudal molar global del j-ésimo componente, [kmol/h];
g	velocidad efectiva de reacción, [kmol/(kg s)];
G	flujo másico, [kg/(s m ²)];
h	coeficiente de transferencia de energía, [W/(m ² K)];
k	coeficiente cinético de una reacción global, [kmol/(kg s)];
K	constante de equilibrio líquido-vapor;
K^{ad}	constante de equilibrio de adsorción;
λ	coordenada axial a través de las películas de vapor y líquida de las interfases líquido-vapor y líquido sólido, [m];
L	caudal molar de la fase líquida, [kmol/h];
L_j	caudal molar del j-ésimo componente en la fase líquida, [kmol/h];
L_R	longitud del lecho catalítico, [m];
M_C	masa de catalizador, [kg];
N_j^{LS}	flujo molar del j-ésimo componente a través de la interfase líquido-sólido, [kmol/(m ² s)];
N_j^{VL}	flujo molar del j-ésimo componente a través de la interfase líquido-vapor, [kmol/(m ² s)];
N_T^{VL}	flujo molar total a través de la interfase líquido-vapor, [kmol/(m ² s)];
P	presión, [kPa];
PM	peso molecular;
r_i	velocidad de la reacción global “ j ”, [kmol/(kg s)];
r_j	velocidad neta de producción de la especie “ j ”, [kmol/(kg s)];
R	$= \frac{F_{H_2}}{F_{BD}^{(e)} + F_{BY}^{(e)}}, \text{ Ec. (III.4);}$
R_V	$= \frac{V}{L}, \text{ relación entre los caudales molares globales de la fase vapor y líquido;}$
S_{hidro}	$= \frac{k_5}{k_2 + k_3}, \text{ Ec. (III.11);}$

$$S_{iso} = \frac{k_4}{k_2 + k_3}, \text{ Ec. (III.10);}$$

T	temperatura, [K];
v	velocidad superficial, [m/s];
V	caudal molar de la fase vapor, [kmol/h];
V _j	caudal molar del j-ésimo componente en la fase vapor, [kmol/h];
x	fracción molar en fase líquida;
y	fracción molar en fase vapor;
z	fracción molar global en la mezcla bifásica.

Parámetros Adimensionales

Fr	número de Froude	$= \frac{a_p v^2}{g_c};$
Ga [*]	número de Galileo modificado	$= \frac{d_p^3 \rho^L \left(\rho^L g_c + \frac{\Delta P^{LV}}{L_R} \right)}{\mu^L};$
Nu	número de Nusselt	$= \frac{h d_p}{\lambda};$
Pe	número de Peclet	$= \frac{v L_R}{D_{AX}};$
Pe _p	número de Peclet intrínseco	$= \frac{v d_p}{D_{AX}};$
Pr	número de Prandtl	$= \frac{\mu C_p}{\lambda};$
Re	número de Reynolds	$= \frac{\rho v d_p}{\mu};$
Re _L [*]	número de Reynolds modificado	$= \frac{\rho^L v^L d_p}{\beta \varepsilon_b \mu^L};$
Sc	número de Schmidt	$= \frac{\mu}{\rho D};$
Sh	número de Sherwood	$= \frac{\kappa d_p}{D};$
We	número de Weber	$= \frac{\rho^L (v^L)^2}{\sigma a_p}.$

Letras Griegas

$\alpha_{i,j}$	coeficiente estequiométrico del componente " j " en la i-ésima reacción efectiva;
β	saturación líquida externa total;
β_d	saturación líquida dinámica;

β_s	saturación líquida estática;
χ	$= \frac{F_{BD}}{F_{BD}^{(e)}}$, Ec. (IV.10)
δ	coordenada axial, [m];
δ_L	espesor de la película líquida en la interfase líquido-vapor, [m];
δ_{LS}	espesor de la película líquida en la interfase líquido-sólido, [m];
δ_V	espesor de la película gaseosa en la interfase líquido-vapor, [m];
Δ_{1BE}	pérdida de 1-buteno, Ec. (III.8);
ΔH_r	cambio entálpico de reacción, [kcal/kmol];
ΔH_c	calor latente de condensación, [kcal/kmol];
ΔP	pérdida de carga monofásica en el lecho relleno, [kPa];
ΔP^{LV}	pérdida de carga bifásica en el lecho relleno, [kPa];
η	eficiencia de mojado externo;
ε_b	porosidad del lecho relleno;
ε_P	porosidad de la pastilla de catalizador;
ϕ^f	$= \frac{N_T^{VL}}{C_T^f \kappa_{H_2}^f}$, Ec. (II.20);
Φ^f	$= \frac{N_{H_2}^{VL}}{C_T^f \kappa_{H_2}^f} + \frac{N_T^{VL} - N_{H_2}^{VL}}{C_T^f \kappa_{HC}^f}$, Ec. (II.21);
ϕ^{LS}	$= \frac{N_T^{LS}}{C_T^L \kappa_{H_2}^{LS}}$, Ec. (II.29)
κ^L	coeficiente de transporte de materia en la película líquida de la interfase líquido-vapor, [m/s];
κ^{LS}	coeficiente de transporte de materia en la película líquida de la interfase líquido-sólido, [m/s];
κ^V	coeficiente de transporte de materia en la película gaseosa de la interfase líquido-vapor, [m/s];
λ	coeficiente de conductividad térmica, [W/(m K)];
μ	viscosidad, [kg/(s m)];
ν	$= \frac{k_1}{k_2 + k_3}$, Ec. (IV.11);
ρ	densidad, [kg/m ³];
ρ_b	densidad del lecho relleno, [kg/m ³];
ρ_P	densidad de la pastilla de catalizador, [kg/m ³];
σ	tensión superficial, [N/m];
τ	parámetro adimensional, Ec. (III.5);
ξ_i	grado de avance de la i-ésima velocidad efectiva de reacción, [kmol/h].

Sub y Supra-índices.

1BE	1-buteno;
2BE	2-butenos;
BD	1,3-butadieno;
BY	1-butino;

C	indica propiedad evaluada sobre la superficie del catalizador;
(e)	indica propiedad evaluada en la sección de entrada al lecho catalítico;
HC	indica propiedad correspondiente al conjunto de los hidrocarburos;
(i)	indica propiedad evaluada en la interfase líquido-vapor;
j	indica propiedad correspondiente al j-ésimo componente;
L	indica propiedad correspondiente a la fase líquida;
nBA	n-butano;
V	indica propiedad correspondiente a la fase vapor.

PARTE EXPERIMENTAL

Sección 1. **DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.**

Sección 2. **ENSAYOS EXPLORATORIOS. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL INICIAL.**

Sección 3. **DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO Y DE SU FUNCIONAMIENTO.**

En este Capítulo se tratarán los aspectos experimentales de los ensayos de hidrogenación e hidroisomerización de 1-buteno en fase gaseosa: materiales empleados, diseño, configuración y funcionamiento del equipo experimental.

La Sección 1 está destinada a la descripción de las características del catalizador. Los ensayos cinéticos fueron llevados a cabo empleando un catalizador comercial de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual posee la fase metálica depositada sólo en una delgada capa situada sobre la superficie externa de la pastilla. El material catalítico empleado será descrito con base en la siguiente información: composición química, estructura geométrica, morfología y propiedades del medio poroso, y distribución de tamaños de las partículas metálicas.

En la Sección 2 se expondrán los resultados cinéticos de un conjunto de ensayos exploratorios obtenidos en un equipo experimental inicial, consistente de un reactor tubular sumergido en un baño de arena fluidizada.

A partir de estos datos preliminares se realizó un análisis del funcionamiento del sistema experimental inicial a los fines de comprobar su aptitud para realizar medidas cinéticas en un amplio

rango de condiciones operativas en un reactor isotérmico e isobárico, que permita su modelización en términos de la hipótesis de Flujo Pistón, y con condiciones fluidodinámicas adecuadas a los fines de minimizar los gradientes de concentración y temperatura externos a la pastilla catalítica.

El análisis de factibilidad del sistema experimental inicialmente empleado, permitió concluir que para satisfacer los requisitos buscados deberían emplearse condiciones experimentales que generarían severas limitaciones operativas, altos costos y una mayor complejidad en el análisis de resultados.

A los fines de solucionar estos problemas se revisó el procedimiento operativo y se realizó el diseño de un nuevo sistema experimental.

La descripción del equipo experimental definitivo y de su funcionamiento se presenta en la Sección 3.

En esta Sección se pone énfasis en la descripción del protocolo experimental y en detallar de manera completa la totalidad de los componentes del sistema de experimentación definitivo: sistema de purificación de gases, reactor y relleno, sistema de intercambio térmico, instrumentación y análisis de las muestras reactivas.

V.1 DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.

V.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Los ensayos cinéticos fueron realizados empleando un catalizador comercial de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El contenido de **Pd** en la pastilla catalítica, medido con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica IL 451, resultó de **0.214 %** en peso.

El reactor experimental fue cargado con pastillas molidas. El contenido de **Pd** en las pastillas molidas, medido por espectrofotometría, resultó igual al de las pastillas originales enteras.

V.1.2 ESTRUCTURA GEOMÉTRICA.

El Pd es reconocido entre los elementos del Grupo VIII como la fase metálica que presenta la mayor selectividad intrínseca para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y diolefinas en presencia de mono-olefinas ([Bond et al.](#), 1962).

Sin embargo, las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados sobre Pd son extremadamente rápidas, de manera tal que las limitaciones difusionales en el interior de la pastilla de catalizador pueden generar una severa disminución de la selectividad observada ([Reinig et al.](#), 1991).

Para evitar el desarrollo de gradientes de concentración internos significativos, en los catalizadores

comerciales el Pd se deposita en una fina capa de un espesor del orden de **100 μm** sobre la superficie externa del catalizador (Reinig *et al.*, 1991). Los catalizadores en los cuales sólo una delgada capa externa de la pastilla es impregnada con el metal activo son identificados con el nombre de “ cáscara de huevo ”.

En la **Figura V.1** se muestra una foto de la sección transversal de un conjunto de pastillas del catalizador comercial del tipo “ cáscara de huevo ” empleado en esta Tesis.

El centro de la pastilla es un núcleo de **Al_2O_3** . La cáscara activa impregnada con **Pd** se observa como una corona circular oscura en la foto de la **Figura V.1**.

La geometría de la pastilla es esférica. El diámetro de la misma se encuentra entre **1.6 – 2.8 mm**, con un valor promedio de **2.5 mm**, correspondiente al diámetro del volumen medio de las pastillas.

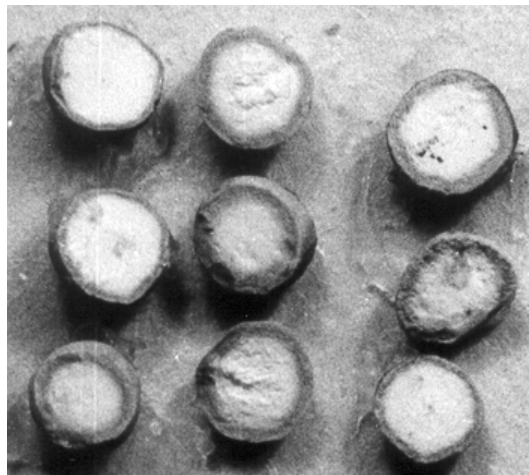


Figura V.1. Pastillas del catalizador comercial tipo “ cáscara de huevo ”.

Mediante imágenes magnificadas a escala de la sección transversal de un conjunto representativo de pastillas, se calculó un valor promedio del espesor de la cáscara activa de **237.5 μm** . Para este valor de espesor corresponde una fracción volumétrica promedio de corona en la pastilla igual a **0.47**.

V.1.3 MORFOLOGÍA DEL MEDIO POROSO.

Las propiedades texturales del sólido poroso fueron caracterizadas mediante ensayos de adsorción-desorción de N_2 y porosimetría de Hg.

Las experiencias de adsorción-desorción se realizaron en un equipo Micromeritics Modelo AccuSorb 2100E dotado de un transductor para las medidas de presión (Anderson & Pratt, 1985). La muestra fue inicialmente desgasificada en vacío a **373 K** durante **12 horas**. Las isothermas de adsorción-desorción fueron obtenidas a **77.5 K**. La masa de catalizador empleada fue de **21.8873 g**.

Los ensayos de porosimetría de Hg fueron realizados en un equipo AMINCO. Este equipo emplea un sistema de transmisión de presión hidráulico por bomba-émbolo y el volumen de Hg introducido en el material se mide a través de la disminución de la capacitancia del reservorio de Hg (Anderson & Pratt, 1985). Se utilizó una muestra de **0.1958 g** y se operó a temperatura ambiente.

V.1.3.1 Determinación del Área de la Superficie de Poros.

El cálculo del área total de poros se realizó mediante la ecuación de Brunauer, Emmet & Teller (Boudart & Djéga-Mariadassou, 1984), empleándose los datos de adsorción de N_2 comprendidos en el

rango **0.05 – 0.3** de valores de presión relativa ([Anderson & Pratt](#), 1985). El área de la superficie total expuesta de la matriz porosa por unidad de masa de catalizador resultó de **$71.00 \pm 18.26 \text{ m}^2/\text{g}$** .

V.1.3.2 Estimación de la Forma de Poro.

Con el objetivo de emplear los datos del ensayo de adsorción-desorción de N_2 para la estimación del radio medio de poro, debe adoptarse un modelo de la forma geométrica de los poros del catalizador.

A tal fin, [Anderson & Pratt](#) (1985) proponen el análisis de los siguientes elementos de juicio: la forma del ciclo de histéresis y el llamado “ Método t ” desarrollado por Lippens & de Boer. A partir de las conclusiones obtenidas de la aplicación de ambos criterios, se consideró adecuado adoptar la **forma cilíndrica** como modelo geométrico para el cálculo de la distribución de tamaños de poros.

V.1.3.3 Distribución de Tamaños de Poro.

Los resultados del ensayo de porosimetría de Hg se emplearon para evaluar la distribución de radios de poro correspondiente al rango **$10 - 10^2 \text{ nm}$** . El ensayo de adsorción de N_2 cubrió el intervalo de radios **$1 - 50 \text{ nm}$** , aunque sólo se emplearon los resultados correspondientes al intervalo **$1 - 20 \text{ nm}$** , en el cual el uso de los datos de adsorción resulta más conveniente ([Anderson & Pratt](#), 1985).

A los fines de computar el valor del radio medio de poro se empleó un modelo de distribución log-normal, pues representa de manera satisfactoria las distribuciones unimodales usualmente halladas en la práctica ([Zhang & Seaton](#), 1992). El valor del radio medio de poro calculado a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo log-normal, mediante el Método de Cuadrados Mínimos, resultó igual a **$36.68 \pm 5.46 \text{ nm}$** ; valor correspondiente al rango de macroporos ([Anderson & Pratt](#), 1985).

V.1.3.4 Densidad Aparente y Porosidad.

La densidad aparente de la pastilla de catalizador, medida por picnometría, es igual a **1.15 g/cm^3** . La porosidad, estimada a partir del valor de la densidad aparente y del volumen total de poros obtenido del ensayo de adsorción de N_2 , **$0.345 \text{ cm}^3/\text{g}$** , resulta igual a **0.397**.

V.1.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA METÁLICA.

El estudio de la distribución de tamaños de partícula metálica fue realizado en el Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas Bahía Blanca (CRIBABB). Se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100 CX con resolución nominal de **3 Å** , operado a un voltaje de aceleración de **100 Kv** , y en un rango de magnificaciones de **$80000\times - 1000000\times$** .

Para el cálculo de la distribución se contabilizaron **175** partículas, cuya geometría fue considerada esférica. El diámetro promedio volumen-área ([Anderson & Pratt](#), 1985) resultó igual a **3.64 nm** .

La dispersión de la fase metálica fue estimada como la inversa del diámetro de partícula, medido en nm ([Boudart & Djéga-Mariadassou](#), 1984). El valor obtenido para la dispersión fue de **27 %**.

El área de la superficie metálica se calculó empleando el dato de dispersión obtenido y teniendo en cuenta que el número de átomos de Pd que ocupan una unidad de área de la superficie de la partícula metálica es igual a $1.27 \cdot 10^{19}$ átomos/m² (Anderson, 1975). El valor correspondiente al área metálica total por unidad de masa de capa activa resultó igual a **0.55 m²/g**.

Una conclusión adicional obtenida a partir de las micrográficas tomadas es que no se evidencian cambios visibles entre la morfología del soporte de la capa activa y del soporte inerte que forma el corazón de las pastillas catalíticas. Con base en esta observación, se considerará que el medio poroso de la capa impregnada y del núcleo inerte tienen las mismas propiedades.

V.1.5 RESUMEN DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR.

En la **Tabla V.1** se resumen las características del catalizador comercial empleado en esta Tesis.

Tabla V.1. Características del catalizador empleado en los ensayos de hidrogenación de 1-buteno.

Forma	esférica
Tipo	“ cáscara de huevo ”
Diámetro promedio de pastilla	2.5 mm
Espesor de capa activa	237.5 μm
Fracción volumétrica de cáscara activa	0.47
Contenido global de Pd	0.214 %
Área específica (BET)	71.00 ± 18.26 m²/g
Radio medio de poro	36.68 ± 5.462 nm
Densidad aparente	1.15 g/cm³
Porosidad	0.397
Diámetro promedio de partícula metálica	3.64 nm
Dispersión	27 %

V.2 ENSAYOS EXPLORATORIOS. ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA EXPERIMENTAL INICIAL.

V.2.1 EXPERIENCIAS INICIALES.

V.2.1.1 Ensayos en Blanco y Estabilidad del Catalizador.

El estudio cinético se inició con un plan de experimentos exploratorios realizados en un reactor

continuo construido con un tubo de acero inoxidable doblado en “ U ”, de **0.5 cm** de diámetro interno y **60 cm** de largo.

El reactor se sumergió en un baño de arena fluidizada a los fines de establecer y controlar la temperatura de operación; el cual aseguró un adecuado control de temperatura en niveles superiores a la ambiente. En consecuencia, las experiencias iniciales se llevaron a cabo a **35 °C**.

El objetivo de este estudio cinético es lograr una caracterización cinética confiable del material catalítico a una temperatura de aproximadamente **30 °C**, valor propio de un proceso industrial que, en el inicio de su ciclo operativo, emplea un catalizador en su mayor nivel de actividad ([Derrien, 1986](#)). En consecuencia, se previó que el empleo del lecho fluidizado permitiría cumplir con el objetivo propuesto mediante la realización de ensayos entre **30 – 50 °C** aproximadamente.

Se empleó una muestra de catalizador molido de $M_{cat} = 0.2 \text{ g}$, que contabiliza la capa activa impregnada con Pd más el núcleo inerte de Al_2O_3 . Con la finalidad de alcanzar la condición de temperatura uniforme a lo largo del lecho relleno, el catalizador fue diluido en esferulita inerte. Ambos materiales fueron molidos hasta un tamaño promedio de **547.5 μm**

La reducción del catalizador fue realizada de acuerdo al procedimiento recomendado por el fabricante. La mezcla reductora consistió en una corriente de **10 cm^3/min** de H_2 (**25 % molar**) y N_2 . La temperatura de operación se estableció en **55 °C** y el tratamiento se extendió durante **9 horas**.

Los reactivos gaseosos: 1-buteno (**Alphagaz 99 %**) e H_2 (**AGA 99.9 %**), fueron alimentados al reactor diluidos en N_2 (**AGA 99.9 %**). El N_2 empleado como diluyente permite ajustar la composición de H_2 y 1-buteno independientemente del valor deseado para el caudal total.

En primer lugar se realizaron dos ensayos “ en blanco ”. En el primero de ellos, la mezcla reactiva conteniendo 1-buteno e H_2 circuló a través del lecho formado únicamente por el sólido empleado como diluyente sin detectarse actividad catalítica del mismo. En el segundo ensayo, la corriente de 1-buteno sin H_2 se puso en contacto con el material catalítico, sin observarse consumo de 1-buteno y resultando significativa la ausencia de una posible isomerización de la mono-olefina.

A continuación se iniciaron los ensayos de hidrogenación de 1-buteno a **35 °C** y presión atmosférica. 1-Buteno e H_2 fueron alimentados con una concentración de **2 %** y **4 % molar**, respectivamente, siendo el caudal volumétrico total de **150 cm^3/min** normales.

Las experiencias iniciales evidenciaron una pronunciada y continua desactivación del catalizador. Este deterioro de la actividad fue atribuido al ingreso de H_2O y O_2 contenidos como impurezas — **20 ppm** y **10 ppm** respectivamente — en los gases empleados, N_2 e H_2 . El H_2O alimentada continuamente al lecho catalítico, o formada por la combinación de O_2 más H_2 sobre Pd, se adsorbe sobre el metal disminuyendo la cantidad de sitios activos disponibles ([Chang & Cheng, 1997](#)).

Por tal motivo, se decidió utilizar gases de mayor pureza: H_2 AP **99.998 %** y N_2 UAP **99.999 %** provistos por AGA. El contenido de H_2O y O_2 alimentado al reactor con la corriente de H_2 y N_2 disminuyó a valores menores que **4 ppm** y **3 ppm** respectivamente.

En adición, se incorporó un circuito de purificación de las corrientes de 1-buteno, H_2 y N_2 previo al

ingreso al reactor. Los primeros elementos del tren de purificación son dos lechos de sacrificio rellenos con **0.5 g** del mismo catalizador empleado en el reactor. Por uno de ellos circuló la mezcla de H_2 y N_2 , y por el otro la alimentación de 1-buteno. La corriente de dicha mono-olefina que egresa del lecho de sacrificio fue alimentada directamente al reactor. La corriente que transporta la mezcla de H_2 y N_2 circuló a través de un tamiz molecular (UOP **4A**) y una trampa de O_2 Alltech con sus correspondientes indicadores de humedad (Drierite **SO_4Ca 97 % - Cl_2Co 3 %**) y O_2 (Alltech).

El empleo de gases de mayor pureza y la incorporación del circuito de purificación descrito, permitieron obtener una actividad catalítica estable durante **24 – 48 horas** de operación del equipo. Este sistema exhibió un comportamiento confiable para la eliminación de H_2O y O_2 de los gases alimentados en todas las condiciones de trabajo, ya sea con la configuración inicial del equipo experimental o con el sistema finalmente empleado para la obtención de datos cinéticos (*cfr.* V.3).

Sin embargo, una vez lograda esta condición se observó otra característica sobresaliente del sistema. Las relaciones entre las fracciones molares del 1-buteno, cis y trans 2-buteno a la salida del reactor, **1 : 10 : 30**, correspondieron a valores cercanos a los del equilibrio de las reacciones de hidro-isomerización entre ellos, a la temperatura de operación.

Debido a esta situación, en este grado de avance de las experiencias preliminares, no resultó posible estudiar la reproducibilidad de los ensayos. Además, tampoco pudo obtenerse una conclusión definitiva sobre una posible desactivación del catalizador.

V.2.1.2 Grado de Dilución del Catalizador.

Con el objetivo de obtener medidas cinéticas alejadas de la condición de equilibrio es conducente trabajar con menores valores de la relación entre la masa de catalizador y el caudal de alimentación. A la relación entre la masa de catalizador y el caudal volumétrico total se la definirá como tiempo espacial, Γ . El tiempo espacial en las experiencias descritas fue de $\Gamma = 8 \cdot 10^{-2} \text{ (g s)/cm}^3$. Los valores de Γ que se informan han sido calculados con base en la masa total de catalizador molido, M_{cat} , es decir capa activa impregnada con Pd más núcleo inerte de Al_2O_3 .

A los fines de disminuir la conversión de 1-buteno a valores muchos menores que la definida por el equilibrio químico se realizaron nuevas experiencias con menores cargas de catalizador.

Se trabajó con masas de catalizador entre $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ g}$, diluido en aproximadamente **2 g** de esferalita, variando el caudal de alimentación entre **75 – 150 cm^3/min** de manera tal de mantener constante el tiempo espacial en el valor $\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} \text{ (g s)/cm}^3$.

Debido a la elevada velocidad de reacción observada, la molienda del catalizador y relleno fue más exigente reteniéndose la fracción comprendida entre **53 – 74 μm** . La temperatura de operación de estas experiencias fue **35 °C**.

En estos ensayos la conversión de 1-buteno resultó $\cong 50 \%$, valor mucho menor que el correspondiente al equilibrio químico. En cada una de estas corridas, luego de un período inicial de mayor actividad (*cfr.* V.3.2), el catalizador evidenció estabilidad a lo largo de **12 – 15 horas** de operación.

Sin embargo, aunque Γ se mantuvo constante en los ensayos realizados con diferentes masas de catalizador, no se logró reproducir la conversión de 1-buteno, cuyos valores no mantuvieron una tendencia definida.

La falta de reproducibilidad en los ensayos mencionados se atribuyó a la influencia de la dilución del catalizador en el sólido inerte.

Van Den Bleek *et al.* (1969) demostraron que existe una influencia de la dilución sobre la conversión y explicaron el efecto de acuerdo a los siguientes argumentos. Consideraron el número de pastillas activas que un filete de fluido puede encontrar a su paso a través de un lecho empacado al azar. El grado de dilución permitirá determinar el valor promedio de pastillas activas con las que se encontrarán los distintos filetes. Si el número total de pastillas — activas más inertes — en la dirección del flujo es suficientemente grande, por ejemplo en el orden de 100, la probabilidad de que cualquier filete efectivamente encuentre la fracción promedio de pastillas activas será alta. En cambio, para un número de pastillas de 10 o menor, la probabilidad de que dicho promedio tenga lugar será considerablemente más baja. En consecuencia, existirá una distribución significativamente dispersa del número de pastillas activas. A su vez, esta situación dará origen a una distribución de conversiones en los filetes de fluido, que variará conforme a la aleatoriedad con la que el lecho es empacado. En definitiva, la variable observada, *i.e.* la conversión promedio de los filetes, resultará fluctuante para distintos ensayos en los que el lecho se re-empaca.

En el caso particular de estas nuevas experiencias preliminares, se realizaron medidas con masas diferentes de catalizador, *i.e.* grados de dilución distintos. Con la expectativa de obtener la misma conversión de 1-buteno se varió el caudal total de manera tal de mantener constante el tiempo espacial en cada caso. Siguiendo el razonamiento expuesto en los ejemplos del párrafo anterior, la falla en la reproducibilidad de las medidas puede adjudicarse a que la distribución de pastillas activas en el lecho no resultó estadística, afectando la conversión obtenida.

Van Den Bleek *et al.* (1969) derivaron la siguiente expresión para estimar los efectos de la dilución del catalizador sobre la conversión:

$$26 \frac{f_i}{\left(\frac{l}{d_p} \right)} = \epsilon, \quad (\text{V.1})$$

en la cual: f_i es la fracción másica de sólido inerte en el relleno, l es la longitud de lecho no diluido, d_p es el diámetro de pastilla, y ϵ es el valor promedio de la desviación de la conversión medida a la salida del lecho. Un valor de $\epsilon = 1$ indica que la influencia de la dilución sobre la conversión es de un 1 %.

La Ec. (V.1) será aplicada a continuación a los fines de evaluar si es posible despreciar la influencia de los efectos producidos por la dilución del catalizador en el caso particular de esta nueva serie de experiencias.

Dado que el catalizador fue molido hasta un tamaño promedio menor que el espesor de capa activa, $d_p = 63.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ($63.5 \mu\text{m}$), el siguiente cálculo se realizará suponiendo que la muestra molida posee partículas activas impregnadas con Pd y partículas inertes de Al_2O_3 provenientes del corazón del

catalizador original.

La fracción volumétrica de capa activa en la pastilla original es **0.47**. Éste es también el valor de la fracción másica considerando que la densidad de la corona activa y del centro inerte son iguales (*cfr.* V.1.4). En la nueva serie de experiencias se usaron muestras de catalizador de masa $M_{\text{cat}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, correspondiendo una masa de partículas activas de $M_s = 2.35 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. Teniendo en cuenta que la densidad de catalizador es $\rho_{\text{cat}} = 1.15 \text{ g/cm}^3$, el diámetro interno de tubo es $d_T = 0.5 \text{ cm}$, y adoptando una porosidad de lecho $\varepsilon_l = 0.4$, el valor de la relación l/d_p resulta:

$$\frac{l}{d_p} = \frac{\frac{M_s}{\rho_{\text{cat}}}}{d_p (1 - \varepsilon_l)} \frac{1}{\frac{\pi}{4} d_T^2} = 3. \quad (\text{V.2})$$

Para el cálculo de la masa de sólido inerte deben contabilizarse los **2 g** de esferalita empleados en estos ensayos más **$2.65 \cdot 10^{-3} \text{ g}$** de Al_2O_3 proveniente del corazón de las pastillas catalíticas. Siendo la masa total de sólido de **2.005 g**, el valor de la fracción másica de diluyente inerte resulta $f_i = 0.999$.

Reemplazando los valores obtenidos de f_i y l/d_p en el criterio (V.1), se computa para ϵ el valor **10** que indica una inaceptable influencia de la dilución del catalizador sobre la medida de la conversión.

V.2.2 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD DEL USO DE EQUIPO EXPERIMENTAL INICIAL.

El emprendimiento de llevar a cabo un estudio cinético requiere investigar el comportamiento del sistema en un amplio intervalo de composición, temperatura y tiempos espaciales. Por otra parte, el diseño del equipo experimental debe atender a la finalidad de emplear un modelo para la interpretación de las observaciones que cuente con el menor número de parámetros posibles, *i.e.* sólo aquellos parámetros contenidos en las expresiones cinéticas.

A los fines de cumplir con los objetivos mencionados en el párrafo anterior, las características del reactor y del lecho relleno deben ser tales que la operación pueda ser realizada de forma isotérmica y minimizando: la presencia de gradientes externos de concentración y temperatura, los efectos aleatorios de la dilución del catalizador sobre la conversión, y la pérdida de carga.

Las evidencias obtenidas en los ensayos preliminares exigieron una detallada evaluación del equipo experimental inicial, cuyo objetivo fue estudiar la factibilidad de realizar el estudio cinético con dicha configuración experimental respetando las condiciones deseables para el estudio cinético previamente mencionadas.

V.2.2.1 Estimación de las Diferencias de Concentración y Temperatura en la Película Gaseosa.

El balance de materia para el 1-buteno en la película gaseosa que rodea a las partículas de catalizador puede escribirse de la siguiente manera:

$$\kappa_{1\text{BE}} S_p \Delta C_{1\text{BE}} = V_p \rho_{\text{cat}} \left(-r_{1\text{BE}}^{\text{obs}} \right), \quad (\text{V.3})$$

siendo: κ_{1BE} el coeficiente de transporte de materia, ΔC_{1BE} , la diferencia de concentración del 1-buteno entre el seno del gas y la superficie de la partícula, $(-r_{1BE}^{obs})$ es la velocidad de consumo observada del 1-buteno por unidad de masa de partícula activa, S_p y V_p son el área y el volumen de la partícula.

Una expresión simplificada para el balance de energía en la película gaseosa resulta:

$$h S_p \Delta T = V_p \rho_{cat} r_{nBA}^{obs} (-\Delta H_r), \quad (V.4)$$

en la cual h es el coeficiente de transferencia de energía, ΔT es la diferencia de temperatura entre la superficie del catalizador y el seno del gas, r_{nBA}^{obs} es la velocidad de producción de n-butano por unidad de masa de partícula activa y $\Delta H_r \equiv -3 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$ (Reid *et al.*, 1987) es la entalpía de reacción correspondiente a la hidrogenación de 1-buteno. En la Ec. (V.4) se ha considerado que los efectos térmicos de las reacciones de isomerización entre los n-butenos son despreciables y que el ΔH_r correspondiente a la hidrogenación de los 2-butenos es similar al del 1-buteno.

Los balances (V.3) y (V.4) serán empleados para estimar el máximo diámetro de pastilla compatible con gradientes externos de significación práctica despreciable.

Se destacó en la descripción de los ensayos exploratorios que, operando a **35 °C**, con masas de catalizador entre **5 · 10⁻³ – 10⁻² g** y caudales totales de alimentación entre **75 – 150 cm³/min**, fue posible obtener datos cinéticos alejados del equilibrio entre los n-butenos. Aún cuando estas medidas no mostraron reproducibilidad debido a los efectos de dilución del catalizador, a los fines de calcular las velocidades r_{1BE}^{obs} y r_{nBA}^{obs} requeridas en las Ecs. (V.3) y (V.4), se seleccionaron aquellas experiencias que evidenciaron las mayores velocidades de reacción. Los valores estimados: $r_{1BE}^{obs} \equiv 9^{-5} \text{ mol/(s cm}^3\text{)}$ y $r_{nBA}^{obs} \equiv 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/(s cm}^3\text{)}$, corresponden a valores de velocidad promedio a lo largo del lecho calculadas mediante la diferencia de composición observada entre la entrada y la salida del reactor.

Para una estimación inicial de características conservativas, los coeficientes κ_{1BE} y h serán calculados en condiciones estancas. Para esta situación resulta (Dhingra *et al.*, 1984):

$$\frac{\kappa_{1BE} d_p}{D_{1BE}} = 4; \quad (V.5)$$

y

$$\frac{h d_p}{\lambda} = 4, \quad (V.6)$$

siendo: D_{1BE} el coeficiente de difusión molecular de 1-buteno en la mezcla gaseosa y λ el coeficiente de conductividad térmica de la mezcla.

En los ensayos exploratorios la mezcla gaseosa estuvo compuesta en un **94 %** por N_2 . En consecuencia, se asimió D_{1BE} al coeficiente de difusión binario de 1-buteno en N_2 y λ a la conductividad térmica correspondiente al N_2 . Los valores $D_{1BE} = 1.25 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $\lambda = 6.14 \cdot 10^{-5} \text{ cal/(s cm K)}$ fueron estimados mediante los modelos de Wilke & Chang y Miller *et al.* respectivamente (Reid *et al.*, 1987) a

la temperatura de operación, **35 °C**.

Adoptando una geometría de pastilla esférica uniformemente impregnada con Pd, mediante las expresiones de κ_{1BE} y h obtenidas de las Ecs. (V.5) y (V.6), respectivamente, los balances formulados en las Ecs. (V.3) y (V.4) pueden resolverse para el diámetro de partícula, resultando:

$$d_p^2 = \frac{24 D_{1BE} \frac{\Delta C_{1BE}}{C_{1BE}^{seno}}}{\frac{\rho_{cat} r_{1BE}^{obs}}{C_{1BE}^{seno}}}, \quad (V.7)$$

y

$$d_p^2 = \frac{24 \lambda \Delta T}{\rho_{cat} r_{nBA}^{obs} (-\Delta H_r)}. \quad (V.8)$$

Empleando los valores estimados de los coeficientes de transporte y de velocidades de reacción observada, mediante las Ecs. (V.7) y (V.8) se calcularon los valores máximos de diámetro de partícula activa que satisfacen las siguientes restricciones:

$$\frac{\Delta C_{1BE}}{C_{1BE}^{seno}} < 0.05, \quad (V.9)$$

$$\Delta T < 1 K; \quad (V.10)$$

resultando $d_p < 345 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (**345 μm**) y $d_p < 315 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (**315 μm**) respectivamente.

Para proseguir con las evaluaciones se adoptará un diámetro de pastilla molida de **335 μm** .

V.2.2.2 Balance de Energía en el Reactor.

A los fines de estimar si la capacidad de transferencia de calor al medio externo es suficiente como para considerar que la diferencia entre la temperatura del reactor y del fluido de intercambio es despreciable, se escribe el siguiente balance de energía:

$$h_w [L_R (\pi d_T)] \Delta T_w = V_{TS} (-\Delta H_r) r_{nBA}^{obs}, \quad (V.11)$$

en el cual: h_w es el coeficiente de transferencia de calor en la pared interna del lecho, suponiendo que la transferencia de energía al medio externo está controlada por la resistencia en el interior del reactor; L_R es la longitud del lecho catalítico, ΔT_w es la diferencia de temperatura entre la pared interna del reactor y la mezcla reactiva; y V_{TS} es el volumen total de partículas activas contenidas en el lecho catalítico.

En condiciones estancas, el coeficiente global de transferencia puede ser aproximando mediante $h_w = 8 \lambda_{ef} / d_T$ (Froment & Bischoff, 1990). Teniendo en cuenta que la conductividad estanca efectiva del lecho, λ_{ef} , es aproximadamente diez veces mayor que la conductividad molecular, λ (Bauer & Schlünder, 1978), el coeficiente de transferencia h_w resulta igual a ($80 \lambda / d_T$).

Las variables geométrica L_R y V_{TS} de la Ec. (V.11) pueden ser relacionadas entre sí mediante

$$V_{TS} = (1 - f_I) (1 - \varepsilon_I) L_R \left(\frac{\pi d_T^2}{4} \right). \quad (\text{V.12})$$

Empleando el valor obtenido de h_W y la Ec. (V.12), el balance de energía, Ec. (V.11), resulta:

$$80 \lambda \Delta T_W = (1 - f_I) (1 - \varepsilon_I) \left(\frac{d_T^2}{4} \right) (-\Delta H_r) \rho_{cat} r_{nBA}^{obs}. \quad (\text{V.13})$$

A partir de la Ec. (V.13) se estimó que la relación de dilución necesaria para satisfacer la condición $\Delta T_W < 0.5 \text{ K}$ resulta $f_I > 0.96$. Para dicho cálculo se usaron los valores de λ , ΔH_r y r_{nBA}^{obs} previamente definidos y se adoptó $\varepsilon_I = 0.4$.

V.2.2.3 Efecto de la Dilución del Catalizador.

Por medio de la relación (V.1) se calculará la menor masa de catalizador a emplear compatible con efectos despreciables de la dilución de las pastillas catalíticas en un sólido inerte.

Empleando el valor de $f_I = 0.96$, estimado a partir de la Ec. (V.13), y fijando como valor aceptable $\epsilon = 1.5 \%$, la mínima relación l/d_p se estimó mediante la Ec. (V.1),

$$\frac{l}{d_p} = 26 \frac{f_I}{\epsilon} = 17. \quad (\text{V.14})$$

Para un tamaño de pastilla $d_p = 335 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ y fijando $f_I = 0.96$, la longitud total de reactor, L_R , necesaria para satisfacer la relación (V.14) puede ser obtenida mediante

$$\frac{l}{d_p} = (1 - f_I) \frac{L_R}{d_p}, \quad (\text{V.15})$$

resultando $L_R = 14 \text{ cm}$.

El volumen de capa activa contenida en el reactor empleado, $d_T = 0.5 \text{ cm}$, fue calculada mediante la Ec. (V.12) con $L_R = 14 \text{ cm}$, $f_I = 0.96$ y $\varepsilon_I = 0.4$, resultando $V_{TS} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$; correspondiendo una masa $M_S = V_{TS} \rho_{cat} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$. Teniendo en cuenta que la fracción másica de capa activa en la pastilla original es 0.47, la masa de capa activa calculada estará contenida en una muestra de 0.17 g.

En la descripción de los ensayos exploratorios (cfr. V.2.1.2) se destacó que, a los fines de obtener medidas cinéticas alejadas de la composición de equilibrio entre los n-butenos, fue necesario trabajar con niveles de tiempos espaciales de $\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} (\text{g s})/\text{cm}^3$. En consecuencia, para realizar ensayos con una masa de catalizador de 0.17 g, sería necesario establecer el caudal total de alimentación en 2500 cm^3/min .

Puesto que para $\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} (\text{g s})/\text{cm}^3$ se obtuvo una conversión de 1-buteno del 50 %, y teniendo en cuenta que el estudio cinético requerirá investigar un amplio rango de conversiones para diferentes temperaturas y composición de la alimentación, es razonable prever que sería necesario variar el caudal total entre $10^3 - 10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$.

V.2.2.4 Pérdida de Carga.

Mediante la ecuación de Ergun (1952) se evaluó la pérdida de carga resultante de operar con un caudal volumétrico de **2500 cm³/min**. El cálculo se realizó con los siguientes valores: $L_R = 14 \text{ cm}$, $d_T = 0.5 \text{ cm}$ y $d_P = 335 \text{ }\mu\text{m}$; resultando una pérdida de carga de **0.35 atm**. En el caso de una operación con los mayores valores de caudal previstos, $\approx 10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$, la pérdida de carga superaría **1 atm**.

Un valor de $d_P < 335 \text{ }\mu\text{m}$ hubiera disminuido proporcionalmente la masa de catalizador, pero aumentando la pérdida de carga puesto que su valor depende del cuadrado de d_P (Ergun, 1952).

V.2.2.5 Conclusiones del Análisis del Funcionamiento del Equipo Experimental Inicial.

Mediante el conjunto de criterios de análisis expuestos, se obtuvieron conclusiones importantes sobre la factibilidad de realizar los ensayos cinéticos en el equipo experimental inicialmente empleado.

Se estimó que a los fines de llevar a cabo el estudio cinético en un amplio rango de conversiones sería necesario variar el caudal total de la mezcla gaseosa entre $10^3 - 10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los elevados caudales de circulación requeridos para alcanzar las menores conversiones ocasionarían una serie de severos inconvenientes operativos que se detallarán a continuación.

Los elevados caudales requeridos exigen un elevado consumo de 1-buteno. Este hecho resulta altamente oneroso, dado el tiempo de experimentación requerido para realizar un estudio cinético.

Resulta importante mencionar que no se disponía al momento de realizar las experiencias del instrumental adecuado para controlar niveles de caudal del orden de $10^4 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La pérdida de carga desarrollada en el reactor para dichos caudales es un elemento que merece particular atención. Frente a pérdidas de carga mayores que 1 atm en el reactor, resultaría difícil la circulación de 1-buteno a través del sistema dado que la presión de vapor del mismo a temperatura ambiente es de **2.5 atm** (Reid *et al.*, 1987). También deberá tenerse presente que tal aumento de la presión media del reactor aumentará notablemente las velocidades de reacción requiriendo un incremento adicional del caudal total.

El análisis realizado se basó en datos cinéticos obtenidos a **35 °C**. A los fines de estudiar la influencia de la temperatura, deberá incrementarse la misma, por ejemplo hasta **50 °C**, agudizando todos los inconvenientes mencionados.

Dados los aspectos desfavorables del equipo inicialmente dispuesto se decidió diseñar una nueva configuración del sistema experimental, cuyas características se detallarán en la siguiente Sección.

Cabe adelantar en estas conclusiones, que una característica fundamental del nuevo sistema experimental es la posibilidad de operar a temperaturas menores que la ambiente. De esta manera, la estimación de los parámetros cinéticos a la temperatura de interés práctico, se logrará estableciendo el intervalo de estudio en niveles térmicos $\leq 30 \text{ °C}$.

V.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO Y DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL.

V.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL DEFINITIVO.

En la Sección 2 se fundamentó la decisión de recurrir a una nueva configuración del sistema experimental en lugar del reactor sumergido en un baño de arena fluidizada con el cual se obtuvo un conjunto de mediciones exploratorias. Mediante la información obtenida en los ensayos exploratorios realizados a **35 °C** se concluyó que para investigar el comportamiento del sistema a mayores temperaturas se requerirían caudales totales de alimentación muy elevados; requisito que presenta severas consecuencias de índole práctico (*cfr.* V.2.2.5).

En consecuencia, la nueva configuración experimental consta de un sistema de intercambio térmico que admite la operación a temperaturas subambiente. En adición, para permitir la operación con menores caudales, se disminuyó el diámetro interno del tubo que contiene la muestra de catalizador.

La configuración definitiva del equipo experimental consiste básicamente en un sistema de flujo continuo que opera a presión atmosférica. El reactor propiamente dicho es un reactor tubular integral de lecho fijo, cuya operación puede considerarse isotérmica e isobárica. El mismo está rodeado por una camisa por la cual circula un fluido de intercambio térmico.

Con base en los resultados experimentales exploratorios y empleando los criterios y expresiones desarrollados en la Sección 2, se calcularon las dimensiones del reactor y de la camisa, y las características del lecho relleno que permitan: la operación isotérmica y minimizar los gradientes externos de concentración y temperatura, los efectos de la dilución del catalizador y la pérdida de carga.

En la **Figura V.2.** se expone un esquema del sistema experimental definitivo. En dicha figura se pueden identificar cinco secciones:

- ♣ reactor,
- ♣ alimentación de gases reactivos y N₂,
- ♣ circuito de purificación,
- ♣ sistema de intercambio térmico,
- ♣ sistema de análisis de la mezcla reactiva.

V.3.1.1 Reactor y Lecho Relleno.

El reactor experimental consiste en un intercambiador de tubo y camisa construido en vidrio, tipo refrigerante de Liebig.

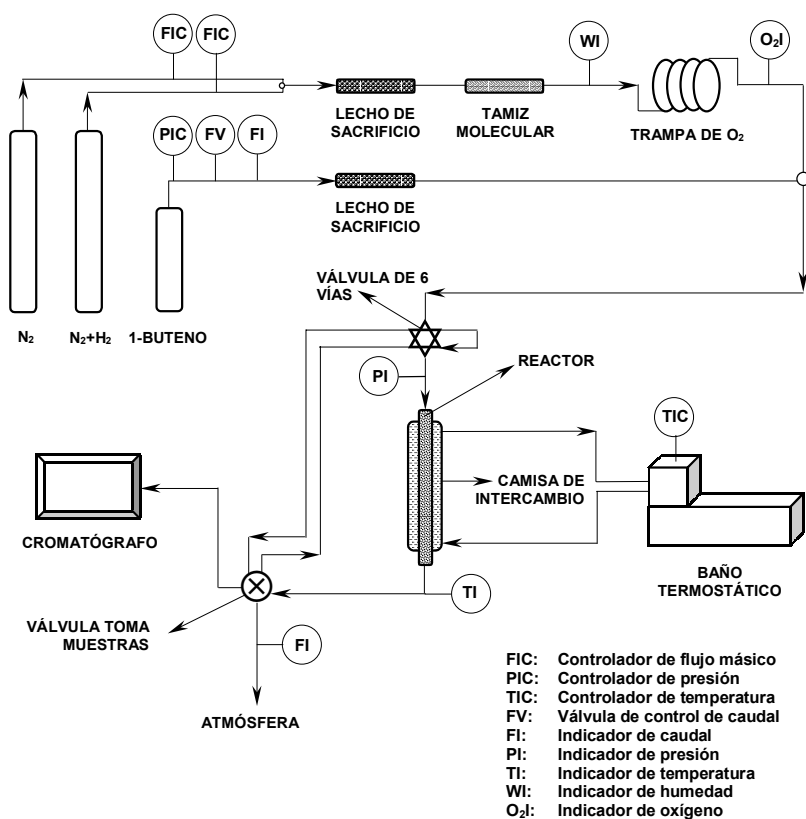


Figura V.2. Sistema experimental para la obtención de cinéticos.

El tubo interior del intercambiador y la camisa tienen diámetros internos de **0.3 cm** y **1.5 cm** respectivamente, y un largo de **54 cm**. En el tubo interior se sitúa el lecho catalítico y por la camisa circula del fluido de intercambio.

El tubo interior está dividido en dos partes. Una longitud inicial de ≈ 10 cm se rellena con sólido inerte molido — esferalita —. El tamaño promedio de las pastillas de esferalita molidas es de **705 μm** , correspondiente al rango **510 – 900 μm** . La función de esta sección inicial es la de proveer a la mezcla gaseosa reactiva de un tiempo de residencia suficiente para alcanzar el equilibrio térmico con el fluido de intercambio previo a su ingreso a la zona de reacción. A continuación de este primer tramo se sitúa el lecho catalítico propiamente dicho. El mismo está formado por pastillas de catalizador y de sólido inerte molidos con un diámetro promedio de **335 μm** (cfr. V.2.2.1). Esta molienda corresponde a la fracción de tamaños de pastillas comprendida entre **250 μm – 420 μm** .

Durante el diseño del nuevo reactor se previó trabajar con una relación de dilución $f_i = 0.96$ y una relación $//d_p = 17$ de manera tal que la influencia de la dilución del catalizador sobre la conversión, calculada mediante la Ec. (V.1), resultara $\approx 1\%$ (cfr. V.2.2.3).

Para dichos valores de d_p , $//d_p$ y un diámetro de reactor de **0.3 cm**, la masa de capa activa

computada con la Ec. (V.2) resulta $M_S = 23 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, correspondiente a una masa de catalizador global de $M_{\text{cat}} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

A los fines de medir la pérdida de carga en el reactor se conectó un indicador de presión a la entrada del mismo.

A la salida del reactor se conectó una termocupla para la indicación de la temperatura de la mezcla gaseosa efluente.

V.3.1.2 Alimentación de Gases Reactivos y N_2 .

La alimentación de gases al sistema se realiza a partir de tres fuentes: un cilindro de 1-buteno, un cilindro con una mezcla de H_2 y N_2 de composición conocida y otro que contiene únicamente N_2 .

Esta configuración permite regular el contenido de H_2 y 1-buteno en la alimentación al reactor de manera independiente entre sí y sin modificar un valor deseado para el caudal total.

Los caudales de H_2 y N_2 fueron regulados mediante caudalímetros de flujo másico Matheson 8200 cuya válvula de control, Matheson 8102, permite controlar caudales dentro del rango **20 – 800 cm^3/min** normales. El caudal de 1-buteno se reguló mediante un válvula micrométrica y se midió en un caudalímetro de ramas con bis-(2-etilhexil)ftalato Riedel-de Haën como líquido manométrico. Para la verificación del caudal total circulante se conectó un caudalímetro de burbuja a la salida del sistema.

V.3.1.3 Sistema de Purificación de Gases.

N_2 (AGA **99.999 %**) e H_2 (AGA **99.998 %**) son purificados a través de un circuito formado por los siguientes elementos mencionados en el mismo orden de circulación:

- ♣ lecho de sacrificio relleno con **0.5 g** del mismo catalizador empleado en el reactor;
- ♣ Tamiz Molecular tipo **4A** UOP;
- ♣ indicador de humedad Drierite, **SO_4Ca 97 % - Cl_2Co 3 %**;
- ♣ trampa e indicador de O_2 Alltech.

El sistema de purificación remueve H_2O y O_2 hasta contenidos de décimas de ppm; condición imprescindible para obtener una actividad estable durante la operación.

La corriente de 1-buteno (Alphagaz **99 %**) se dirige a través de un lecho de sacrificio relleno de **0.5 g** del mismo catalizador utilizado en el reactor. El objetivo de este lecho de sacrificio es adsorber eventuales impurezas que puedan afectar al catalizador contenido en el reactor.

V.3.1.4 Sistema de Intercambio Térmico.

El fluido de intercambio que circula por la camisa del intercambiador es impulsado por la bomba de recirculación externa de un baño termostático Haake FK2 con un caudal de **7 l/min**.

Las temperaturas de operación empleadas en los ensayos cinéticos se encontraron en el intervalo **-10 – 30 °C**. La reducción del catalizador fue llevada a cabo a **55 °C**. Para las temperaturas de operación menores que la del ambiente se usó alcohol etílico como fluido refrigerante, y para las mayores

temperaturas se hizo circular H_2O .

Las líneas de circulación del fluido de intercambio y el intercambiador fueron recubiertos con material aislante a los fines de operar el reactor en forma isotérmica a la misma temperatura del baño.

V.3.1.5 Análisis Cromatográfico de la Mezcla Gaseosa.

La composición de hidrocarburos de la mezcla reactiva: 1-buteno, cis 2-buteno, trans 2-buteno y n-butano, se analizó por cromatografía gaseosa.

El cromatógrafo fue conectado “en línea” con el reactor, permitiendo de esta manera el análisis de la composición de la alimentación al reactor y del efluente del mismo.

Se empleó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con detector FID, equipado con una columna de 7’ de largo y 2 mm de diámetro rellena con ácido pícrico al 0.19 % sobre Graphpac 80 – 100 mesh. El cromatógrafo se operó a temperatura ambiente y la temperatura del inyector se estableció en 150 °C. Se empleó H_2 como gas “carrier” con un caudal de 25 cm^3/min . La señal cromatográfica fue recibida por un integrador Spectra Physics SP 4270.

V.3.2 OPERACIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

El procedimiento de operación del equipo experimental será descripto de acuerdo al siguiente ordenamiento de pasos:

- ♣ carga del reactor con las muestras molidas de catalizador y relleno,
- ♣ reducción del catalizador,
- ♣ período inicial durante el cual se alcanza una actividad estable del catalizador,
- ♣ obtención de los datos experimentales para distintas condiciones operativas.

Cada ensayo experimental realizado se llevó a cabo con una nueva carga de catalizador y se prolongó a lo largo de $\cong 24$ horas continuas de operación.

El cambio de la carga de catalizador entre ensayos cumplió, en primer lugar, con la finalidad de investigar el comportamiento del sistema para diferentes tiempos de contacto. Por otra parte, el inicio de cada experiencia con una nueva masa de catalizador evitó la eventual incidencia de una significativa desactivación provocada por una prolongada exposición del mismo a las trazas de impurezas contenidas en la corriente gaseosa — O_2 y H_2O — que no pudieron ser eliminadas mediante el circuito de purificación.

Previo al inicio de cada experiencia se practicó la reducción de la muestra de catalizador *in situ* de acuerdo al procedimiento recomendado por el proveedor. La temperatura de reducción fue 55 °C haciendo circular una mezcla de H_2 y N_2 con un contenido de H_2 de 25 % molar. El caudal de la mezcla reductora se estableció en 10 cm^3/min normales y el tiempo del proceso de reducción en 9 horas. Finalizada la reducción, el sistema fue conducido a temperatura ambiente en flujo de N_2 .

Al comienzo de las experiencias se observó un período durante el cual la conversión de 1-buteno

disminuye hasta alcanzar un estado estacionario de actividad estable donde fue posible obtener medidas cinéticas reproducibles.

La acumulación de hidrógeno durante el proceso de reducción podría ser el fenómeno responsable de la mayor actividad de la fase inicial. Este hidrógeno puede proceder desde la superficie de adsorción, fase metálica o soporte, o bien encontrarse disuelto en Pd ([Boudart & Hwang, 1975](#)). Tan pronto el hidrógeno acumulado durante la reducción es consumido, la conversión de 1-buteno alcanzaría un valor estable.

A partir de la breve explicación expuesta en el párrafo anterior, toda vez que se haga referencia a las medidas cinéticas, se deberá tener presente que las mismas han sido obtenidas una vez superada la fase transitoria inicial.

Cada nuevo ensayo se inició en una condición definida de temperatura, composición de la alimentación y tiempo espacial que se identificará en adelante como “ condición de test ”. Regularmente durante el transcurso de la experiencia y al final de la misma, el sistema fue nuevamente conducido a la “ condición de test ”. Esta metodología tuvo por finalidad verificar que el comportamiento del material catalítico fuera estable a lo largo del experimento. En adición, dado que cada nuevo ensayo fue realizado con una nueva muestra de catalizador, la comparación de los datos experimentales correspondientes a la “ condición de test ” obtenidos en los diferentes ensayos, permitió comprobar la reproducibilidad del sistema.

A los fines de analizar el comportamiento cinético del sistema se experimentó en un amplio rango de condiciones obtenidas mediante la modificación de las siguientes variables operativas: caudal de 1-buteno, caudal de H_2 , temperatura, caudal total y masa de catalizador.

Finalmente, resta mencionar los recaudos adoptados para el mantenimiento de los elementos empleados para la eliminación de contaminantes de las corrientes gaseosas. Los lechos de sacrificio rellenos de catalizador fueron renovados en cada ensayo experimental. Periódicamente, y en atención a los indicadores de humedad y O_2 , se regeneraron el Tamiz Molecular y la trampa de O_2 .

CONCLUSIONES.

El comportamiento del catalizador comercial empleado en los ensayos de hidrogenación de 1-buteno motivó un exigente diseño del protocolo y del equipo experimental.

La actividad del catalizador de Pd/Al_2O_3 evidenció una extremada sensibilidad a la presencia de H_2O y O_2 , tanto para las reacciones de hidrogenación como para las de hidro-isomerización de 1-buteno. Fue necesario disminuir el contenido de H_2O y O_2 a trazas del orden de ppm para alcanzar una operación experimental prolongada. Para ello, se trabajó con gases, H_2 y N_2 , de alta pureza y adicionalmente se incorporó un circuito de purificación de los mismos.

Una observación sobresaliente a remarcar es la elevada velocidad de hidrogenación e hidro-

isomerización de 1-buteno sobre Pd; cuyas consecuencias fueron de gran importancia para el diseño del equipo experimental y la definición del diseño de experiencias.

Se planificó un estrategia de diseño del equipo a los fines de estimar el rango de trabajo de las variables operativas y especificar los valores de dilución del catalizador, diámetro de pastilla de catalizador y diluyente inerte, longitud y diámetro del reactor.

El empleo de criterios operativos permitió, con base en los datos cinéticos obtenidos de ensayos exploratorios, definir los valores del conjunto mencionado de variables operativas y geométricas que permitan la realización del estudio cinético propuesto en condiciones apropiadas: reactor isotérmico e isobárico con flujo pistón y gradientes externos despreciables.

El equipo experimental definitivo permitió la obtención de medidas cinéticas en el intervalo de temperaturas comprendido entre **-10 – 30 °C** (*cfr.* Capítulo VI). Si bien hubiera sido conveniente ampliar dicho rango a temperaturas mayores que la de interés específico, \cong **30 °C**, cabe mencionar que para el sistema de reacciones bajo estudio no se reportan en la literatura indicios de cambio de mecanismos en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, [Boitiaux et al.](#) (1985b) reportaron que la energía de activación de las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno se mantiene razonablemente constante entre **20 – 100 °C**. [Bond & Wells](#) (1963) concluyeron que la distribución experimental de productos de la hidro-isomerización de 1-buteno entre **0 – 120 °C** observada por numerosos investigadores, puede explicarse postulando la formación de un único intermediario adsorbido (*cfr.* VII.1.1).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Sección 1. **ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

En este Capítulo se informarán y analizarán los resultados de los ensayos cinéticos de la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

El objetivo del análisis que se desarrollará en este Capítulo es obtener conclusiones cualitativas sobre las características de mayor relevancia del comportamiento cinético del sistema. Se destacarán aquellas tendencias observadas que conduzcan a inferir las propiedades del modelo cinético que posteriormente se utilizará para el análisis cuantitativo de los datos experimentales.

Dada la finalidad de este Capítulo, sólo será necesario recurrir al esquema de reacciones globales a los fines de guiar la discusión. Dicho esquema será presentado y discutido previamente al informe de los resultados experimentales.

Se presentarán en primer lugar los resultados de los ensayos realizados para de verificar experimentalmente si la metodología y el funcionamiento del sistema experimental satisfacen las expectativas planteadas en la etapa de diseño del mismo; las cuales fueron descriptas de manera pormenorizada en el Capítulo V.

A continuación se reportará la base experimental del estudio cinético propuesto en esta Tesis. El conjunto de ensayos involucró mediciones de la composición del sistema a la salida del reactor en **seis** niveles de temperatura entre **-8 – 30 °C** dentro de un amplio intervalo de tiempo espacial y contenido de 1-buteno e H₂ en la alimentación.

VI.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

VI.1.1 SISTEMA DE REACCIONES GLOBALES.

En la **Figura VI.1** se muestra el esquema global de reacciones adoptado para vincular los compuestos observados durante la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

El sistema global consiste en una red de **seis** reacciones. Las reacciones globales r_1 , r_2 y r_3 corresponden, respectivamente, a la hidrogenación del 1-buteno, cis trans 2-buteno. Las identificadas con r_4 y r_5 indican las reacciones de migración de la doble ligadura, y r_6 la isomerización cis-trans.

En los siguientes párrafos se expondrán los argumentos que condujeron a proponer el esquema de la **Figura VI.1**.

La reacciones de hidrogenación de los n-butenos son tratadas en la literatura como reacciones irreversibles ([Boitiaux et al.](#), 1985b; [Goetz et al.](#), 1997). Esta proposición resulta apropiada debido a que la formación de n-butano a partir de los n-butenos se encuentra termodinámicamente favorecida. Por ejemplo, la constante de equilibrio de la hidrogenación de 1-buteno a n-butano, en el rango de temperaturas de interés, resulta aproximadamente 10^{15} atm^{-1} .

Es ampliamente aceptado en la literatura que la velocidad de hidrogenación de los 2-butenos es menor que la del 1-buteno (e.g. [Derrien](#), 1986). Esta característica condujo a diversos autores a eliminar la hidrogenación de los 2-butenos del esquema global de la **Figura VI.1** ([Boitiaux et al.](#), 1985b). Sin embargo, en los ensayos propios se observó un significativo consumo de los 2-butenos, por lo cual se consideró la contribución de la hidrogenación de los mismos a la formación de n-butano.

Las reacciones de hidro-isomerización del 1-buteno han sido tratadas en la literatura mediante fuerzas impulsoras irreversibles ([Boitiaux et al.](#), 1985a; [Goetz et al.](#), 1997). Esta aproximación se justificó mediante el argumento termodinámico de que la formación de los 2-butenos se encuentra favorecida. Sin embargo, en el caso de contar con ensayos en los cuales la conversión de 1-buteno sea lo suficientemente alta como para que la composición de los n-butenos sea cercana a la del equilibrio, será necesario incluir los términos de reversibilidad en las expresiones cinéticas de las reacciones de hidro-isomerización a los fines de evaluar precisamente las velocidades de reacción. Tal es la situación presente en algunas zonas de experimentación investigadas en los ensayos realizados en esta Tesis. En consecuencia, las reacciones de migración de la doble ligadura fueron consideradas reversibles.

Otra información relevante presentada en la bibliografía revisada, indica que la velocidad de la

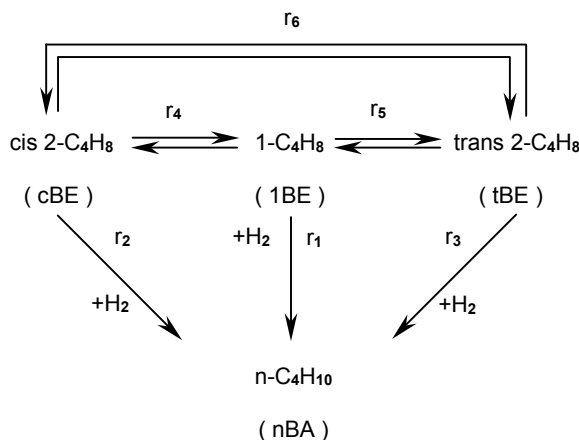


Figura VI.1. Esquema global de reacciones.

reacción de hidro-isomerización cis-trans es mucho mayor que la de hidrogenación de los 2-butenos, motivo por el cual su inclusión puede ser significativa a los fines de una buena representación de los datos experimentales (Goetz *et al.*, 1997).

VI.1.2 TEST DEL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

Se realizó un conjunto de ensayos destinados a verificar el cumplimiento de los criterios empleados para el diseño de la configuración definitiva del equipo experimental (*cfr.* V.2.2).

A los fines de una mejor visualización de las características que se buscan destacar, los datos experimentales de las figuras que se expondrán en este Capítulo, representados mediante símbolos, serán acompañados por sus respectivas líneas de tendencia. Las condiciones operativas detalladas en las figuras corresponden a los valores promedio obtenidos sobre el conjunto de la información graficada.

En la Figura VI.2 se muestran la fracciones molares de 1-buteno y n-butano a la salida del reactor medidas a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ en diferentes experiencias, cuyo objetivo fue el de verificar la reproducibilidad del sistema experimental. Para obtener estos resultados el reactor fue cargado con cuatro muestras distintas de catalizador molido, cada una identificada con un símbolo propio. En dos de los ensayos se usó una masa de catalizador $M_{\text{cat}} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ y en los dos restantes de $100 \cdot 10^{-3} \text{ g}$, variando el caudal de alimentación a fin de mantener el tiempo espacial constante.

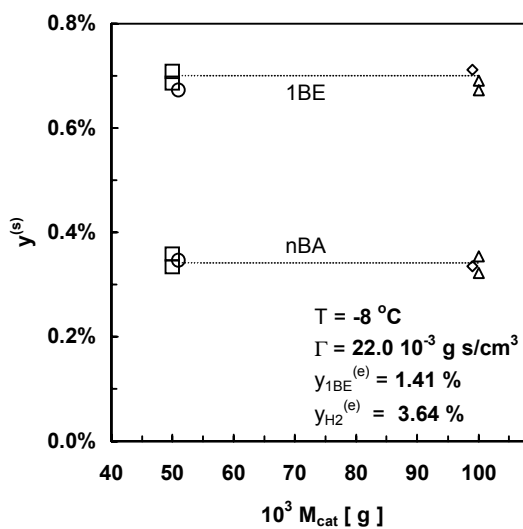


Figura VI.2. Reproducibilidad del sistema experimental.

La observación de la Figura VI.2 permite concluir que el procedimiento de molienda, carga y reducción del catalizador conduce a resultados que exhiben una excelente reproducibilidad. Por otra parte, se verifica que no existe influencia de la dilución del catalizador sobre la composición del efluente en el rango de masas de catalizador comprendido entre $(50 - 100) \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

La temperatura medida a la salida del reactor verificó una operación isotérmica del mismo. La máxima pérdida de carga medida en estos ensayos resultó menor que 0.20 atm .

La composición del efluente permitió prever que sería posible investigar un amplio intervalo de composición, tiempo espacial y temperatura a los fines de llevar adelante el estudio cinético.

Los resultados de los ensayos descriptos permitieron iniciar el plan de experiencias definitivo del estudio cinético.

VI.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS REALIZADOS A $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se enfatizará la discusión de este conjunto de datos por separado puesto que las mediciones realizadas a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ constituyeron la base experimental para el trabajo de discriminación de modelos que se desarrollará en el Capítulo VIII. La selección de esta temperatura para tal fin, se debe a que permitió la exploración de los intervalos más amplios de tiempo espacial y composición de la alimentación.

En la **Tabla VI.1** se reportan los intervalos de las variables independientes abarcados en las experiencias realizadas a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla VI.1. Condiciones experimentales de los ensayos realizados a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Masa de catalizador	50 – 100 mg
Caudal total de alimentación	75 – 300 cm³/min
Fracción molar de 1-buteno en la alimentación	0.2 – 3.0 %
Fracción molar de H ₂ en la alimentación	0.2 – 60 %

VI.1.3.1 Discusión de Resultados.

En la **Figura VI.3** se representa la variación de la fracción molar de 1-buteno medida a la salida del reactor en función del tiempo espacial, Γ ; datos obtenidos estableciendo la composición de la alimentación en los valores promedio especificados en la figura.

En dicha figura se observa que a bajos valores de Γ existe una variación lineal de $y_{1BE}^{(s)}$ con el tiempo espacial. En la región de bajos tiempos espaciales el consumo de H₂ es despreciable pues la conversión de 1-buteno es pequeña.

En la **Figura VI.4** se muestra el cambio de la fracción molar de 1-buteno y de n-butano en el efluente respecto del contenido de 1-buteno en la alimentación. El contenido de H₂ en la alimentación y el tiempo espacial se mantuvieron constantes en los valores promedio definidos en la figura.

Al aumentar el contenido de 1-buteno en la corriente de entrada al reactor se observa que la producción de n-butano tiende a ser independiente de $y_{1BE}^{(e)}$. El consumo de H₂ no resulta significativo en todo el rango de $y_{1BE}^{(e)}$ pues, como se desprende del gráfico, la máxima fracción molar de n-butano en el efluente es $\cong 7\%$ del contenido de H₂ en la alimentación.

De la observación de las **Figuras VI.3** y **VI.4** puede concluirse que si el contenido de 1-buteno a lo largo del reactor es suficientemente alto, éste reacciona siguiendo aproximadamente un **orden cero** respecto de sí mismo, indicando que la adsorción del 1-buteno precede a su reacción. Estos resultados concuerdan con los de otros investigadores ([Bond & Wells](#), 1963; [Hub et al.](#), 1988).

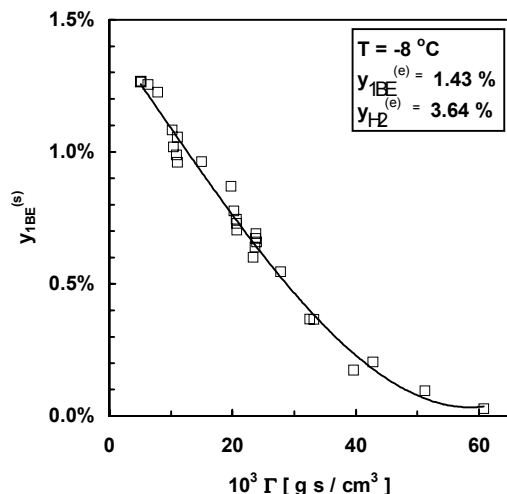


Figura VI.3. Variación de la fracción molar de 1-buteno en el efluente en función del tiempo espacial.

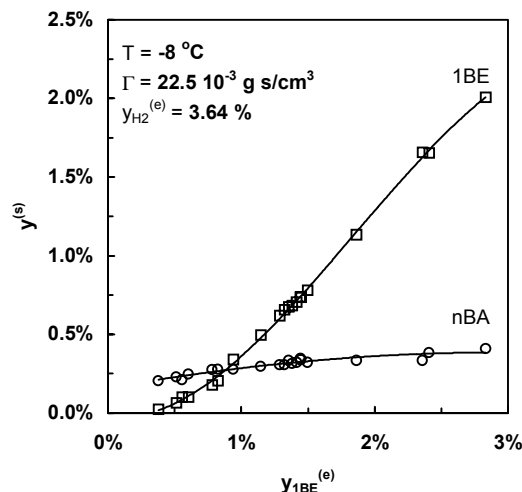


Figura VI.4. Variación de la fracción molar de 1-buteno y de n-butano en el efluente en función del contenido de 1-buteno en la alimentación.

Al disminuir la concentración de 1-buteno por un aumento del tiempo espacial, Figura VI.3, o bien por la disminución de su concentración en la alimentación, Figura VI.4, el orden de reacción observado correspondiente al consumo de 1-buteno aumenta como consecuencia de que ha perdido capacidad para saturar la superficie catalítica.

A continuación se analizará la distribución inicial de productos observada durante la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno. Se entiende por distribución inicial la correspondiente a aquellas condiciones experimentales para las cuales es razonable suponer que la única transformación presente es la descomposición irreversible del 1-buteno por su hidrogenación e hidro-isomerización.

El 1-buteno produce inicialmente n-butano en mayor proporción, y entre los 2-butenos se ve favorecida la producción del isómero trans; ver Figuras VI.5a y VI.5b. Estas observaciones se verifican en todo el intervalo de composición y temperatura abarcados en este estudio.

Es interesante desde un punto de vista práctico analizar el comportamiento del catalizador en cuanto a la distribución de productos. En los procesos de hidro-isomerización selectiva de cortes de C_4 's ricos en n-butenos, el objetivo consiste en convertir el 1-buteno a 2-butenos minimizando la hidrogenación de los n-butenos a n-butano (Derrien, 1986). Es evidente que el catalizador empleado no muestra las cualidades deseables para su empleo en un proceso de hidro-isomerización selectiva.

La distribución inicial de los 2-butenos muestra una regularidad llamativa. La relación entre la concentración de trans a cis 2-buteno a la salida del reactor es prácticamente constante en todo el intervalo examinado de temperatura, composición de la alimentación y tiempo espacial. El valor promedio de dicha relación es 1.7, siendo la desviación media respecto de dicho promedio de 7 %, y los valores mínimo y máximo iguales a 1.5 y 2.0 respectivamente. Este resultado se encuentra en completo acuerdo con los valores experimentales informados por otros autores (Bond & Wells, 1963).

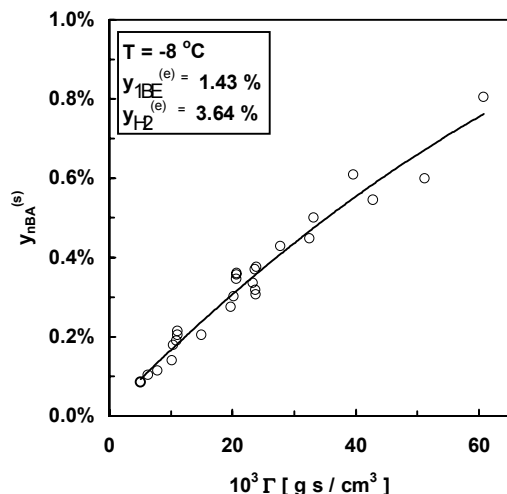


Figura VI.5a. Variación de la fracción molar de n-butano en el efluente en función del tiempo espacial.

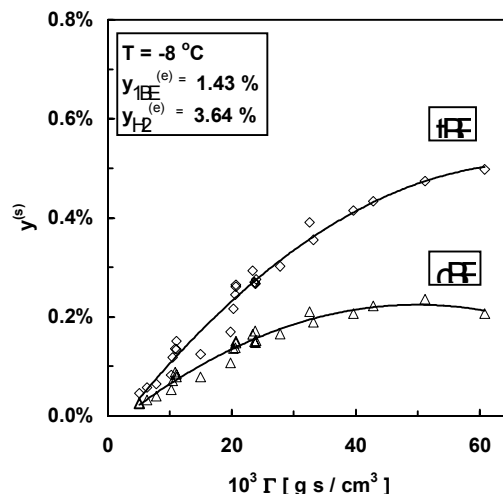


Figura VI.5b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del tiempo espacial.

En las Figuras VI.6a y VI.6b se representa la variación de la fracción molar de 1-buteno y de los 2-butenos, respectivamente, a la salida del reactor en función del contenido de H_2 en la alimentación, manteniendo invariables el tiempo espacial y la fracción molar de 1-buteno en la alimentación.

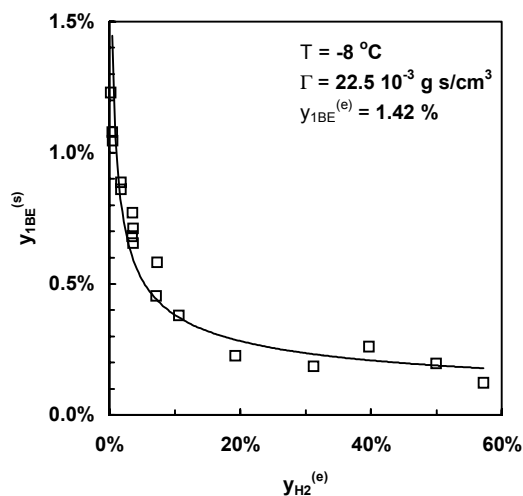


Figura VI.6a. Variación de la fracción molar de 1-buteno en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación.

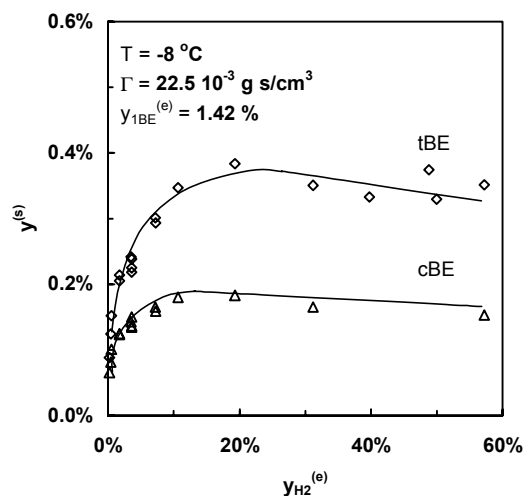


Figura VI.6b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación.

Se observa un incremento de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente hasta un contenido de H_2 en la alimentación de aproximadamente 10 %. Al incrementar $y_{H_2}^{(e)}$ por encima del 10 % el

contenido de 1-buteno en el efluente disminuye hasta un orden de magnitud respecto de su valor a la entrada al reactor, verificándose una disminución de la producción de ambos 2-butenos.

VI.1.3.2. Estimación de la Existencia de Gradientes Internos de Concentración.

Los datos experimentales presentados en la **Figura VI.4** serán empleados a los fines de estimar la incidencia de las restricciones difusionales internas. Para ello, se analizará la situación correspondiente a la condición de bajos valores de $y_{1BE}^{(e)}$.

Para valores de $y_{1BE}^{(e)} < 0.75 \%$ puede considerarse que el cubrimiento de la superficie activa por parte del 1-buteno es bajo. En esta región la concentración de 2-butenos también es suficientemente baja como para avalar que la extensión de la adsorción de los 2-butenos no es significativa. En adición, a los fines del presente cálculo, la hidro-isomerización del 1-buteno se supondrá irreversible. De acuerdo a las consideraciones realizadas, y teniendo en cuenta que la concentración de H_2 a lo largo del reactor resulta prácticamente constante, una simple expresión cinética de pseudo-primer orden en el 1-buteno puede aplicarse para calcular su velocidad de reacción observada (Kiperman, 1986).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, es posible estimar de manera sencilla la influencia de las limitaciones difusionales en el interior de pastilla catalítica sobre la velocidad de reacción.

Aplicando el criterio de Weisz (Weisz & Hicks, 1962) se obtiene el parámetro observado

$$\Psi = \frac{d_p^2/4}{D_{1BE}^{ef}} \frac{\rho_{cat}}{\Gamma f_v} \ln \left(\frac{y_{1BE}^{(e)}}{y_{1BE}^{(s)}} \right); \quad (VI.1)$$

valores de $\Psi < 1$ definen las condiciones para las cuales las resistencias al transporte de materia en el medio poroso no causarán cambios significativos en la velocidad de reacción observada.

A los fines de estimar Ψ se supuso que la molienda produce partículas activas esféricas de un diámetro igual al espesor de la cáscara activa, $d_p = 237.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, y partículas inertes de Al_2O_3 . Como consecuencia de la suposición de que la molienda genera partículas activas e inertes, el tiempo espacial fue afectado por la fracción volumétrica de capa activa en la pastilla original, $f_v = 0.47$ (ver **Tabla V.1**).

En la Ec. (VI.1) se estimó para el coeficiente de difusión efectivo de 1-buteno en N_2 el valor $D_{1BE}^{ef} = 5.71 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (cfr. VII.2.2), y $\rho_{cat} = 1.15 \text{ g/cm}^3$. Seleccionando de la **Figura VI.4** la condición en la cual $y_{1BE}^{(e)} = 0.55 \%$ e $y_{1BE}^{(s)} = 0.065 \%$, resultó $\Psi = 6$; valor al cual corresponde un factor de efectividad de 0.75.

El cálculo realizado indica una apreciable influencia de las limitaciones difusionales sobre la velocidad de reacción. Puede preverse que valores superiores de Ψ se presentarán en las experiencias realizadas a temperaturas mayores que -8°C .

Se concluye que será necesario incluir en el modelo a emplear en el análisis de regresión el fenómeno de transporte de materia en el interior de la pastilla catalítica.

VI.1.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA: ENSAYOS EXPERIMENTALES REALIZADOS EN EL INTERVALO 0 – 30 °C.

El programa de experiencias llevado a cabo a los fines de investigar la influencia de la temperatura se detalla en la **Tabla VI.2**. En ésta se informan los intervalos de composición de la alimentación cubiertos a cada temperatura y el tiempo espacial correspondiente a los ensayos en los cuales se varió la fracción molar de 1-buteno y de H₂.

Tabla VI.2. Plan de experiencias realizadas entre 0 – 30 °C.

TEMPERATURA	COMPOSICIÓN	TIEMPO ESPACIAL
0 °C	$y_{1BE}^{(e)} = 0.3 - 2.7 \%$	$11.7 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$
	$y_{H_2}^{(e)} = 3.6 \%$	
5 °C	$y_{1BE}^{(e)} = 0.3 - 2.7 \%$	$11.6 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$
	$y_{H_2}^{(e)} = 0.5 - 50 \%$	$21.0 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$
10 °C	$y_{1BE}^{(e)} = 0.3 - 2.7 \%$	$11.4 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$
	$y_{H_2}^{(e)} = 3.6 \%$	
20 °C	$y_{1BE}^{(e)} = 0.5 - 2.7 \%$	$11.2 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$
	$y_{H_2}^{(e)} = 0.5 - 20 \%$	$19.9 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$
30 °C	$y_{1BE}^{(e)} = 1.4 - 2.7 \%$	$10.9 \cdot 10^{-3} \text{ mg s/cm}^3$
	$y_{H_2}^{(e)} = 3.6 \%$	

En la **Figura VI.7** se muestra la variación de ($y_{1BE}^{(e)} - y_{1BE}^{(s)}$) en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a distintas temperaturas, representándose los resultados obtenidos para $y_{1BE}^{(e)} > 1.4 \%$.

En el caso de que el 1-buteno se consuma en **orden cero**, la diferencia ($y_{1BE}^{(e)} - y_{1BE}^{(s)}$) medida para valores fijos de temperatura, concentración de H₂ y Γ , debe permanecer constante. Esta regularidad puede observarse claramente en las isotermas correspondientes a **0 °C** y **5 °C** de la **Figura VI.7**. La concentración de H₂ en estas experiencias puede considerarse constante a los fines de esta conclusión, pues su consumo resultó menor que el **10 %** de su valor en la alimentación.

Si el 1-buteno reacciona en **orden uno**, la diferencia de la fracción molar del mismo entre la entrada y salida del reactor será directamente proporcional a $y_{1BE}^{(e)}$, para valores constantes de la temperatura, concentración de H₂ y Γ . La curva de la **Figura VI.7** correspondiente a **30 °C** verifica esta tendencia. La pequeña desviación por defecto respecto de la proporcionalidad directa, se debe a un moderado consumo de H₂ a lo largo del reactor.

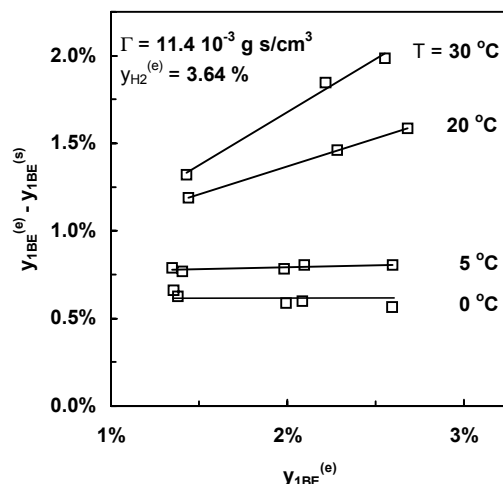


Figura VI.7. Variación del consumo de 1-buteno en función de su contenido en la alimentación a diferentes niveles de temperatura.

La **Figura VI.7** ilustra la disminución de la capacidad del 1-buteno de saturar la superficie catalítica al aumentar la temperatura. Este hecho se debe a que la adsorción del 1-buteno es un fenómeno exotérmico (Kripylo *et al.*, 1975), y por lo tanto al aumentar la temperatura disminuirá su constante de equilibrio de adsorción. Los resultados representados en esta figura permitirán estimar la entalpía de adsorción del 1-buteno.

Si bien las observaciones realizadas sobre la **Figura VI.7** son cualitativamente válidas, debe tenerse presente que las resistencias internas al transporte de 1-buteno contribuirán adicionalmente a disminuir la extensión de la adsorción del 1-buteno.

En las **Figuras VI.8a y VI.8b** se ha representado el contenido de cis y trans 2-buteno, respectivamente, en la salida de reactor en función de $y_{1BE}^{(e)}$ a dos niveles de temperatura.

El efecto de inhibición del 1-buteno, en particular sobre la velocidad de las reacciones de hidro-isomerización, se observa en las curvas correspondientes a 5 °C para $y_{1BE}^{(e)} > 1.5 \%$. En esta zona se alcanza una producción de 2-butenos invariable con el contenido de 1-buteno en la alimentación. Al aumentar la temperatura la constante de equilibrio de adsorción del 1-buteno disminuye y éste pierde significativamente su capacidad de cubrir la superficie catalítica aún para el mayor valor de $y_{1BE}^{(e)}$.

Los datos experimentales graficados en la **Figura VI.9** son las fracciones molares de los 2-butenos medidas en el efluente en función de la temperatura.

La disminución en la producción de 2-butenos a partir de 293 K (20 °C) se debe al incremento de su velocidad de hidrogenación. En la zona de menores niveles de temperatura se observa que la formación de trans 2-buteno aumenta más rápidamente que la de cis 2-buteno, indicando que la energía de activación de la hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno es mayor que la correspondiente a la hidro-isomerización a cis 2-buteno.

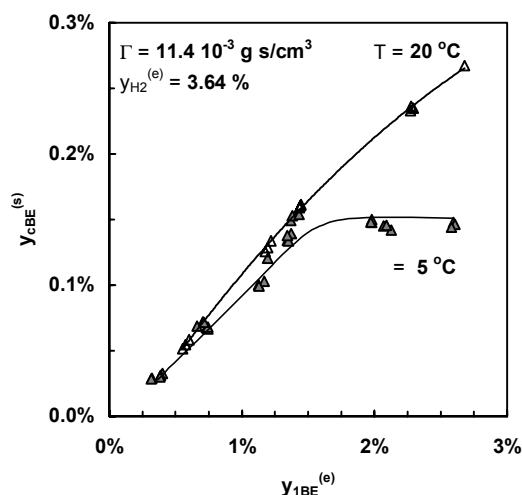


Figura VI.8a. Variación de la fracción molar de cis-2-buteno en el efluente en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a dos niveles de temperatura.

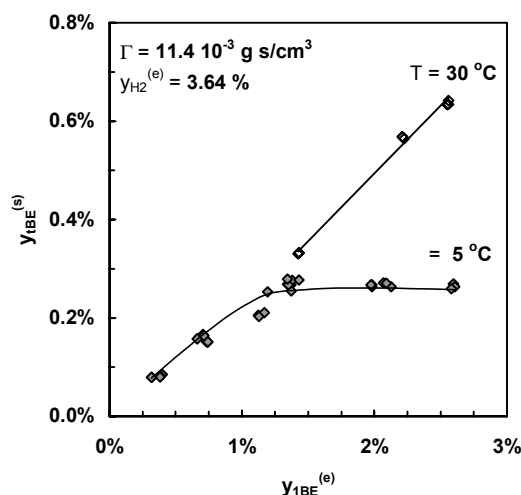


Figura VI.8b. Variación de la fracción molar de trans-2-buteno en el efluente en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a dos niveles de temperatura.

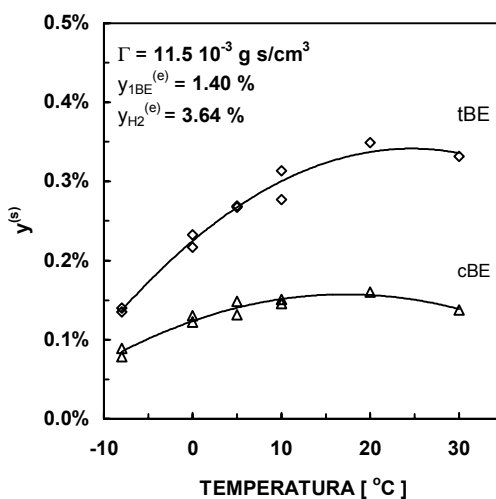


Figura VI.9. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función de la temperatura.

En las Figuras VI.10a y VI.10b y VI.11a y VI.11b se muestra la variación de la composición medida a la salida del reactor en función de $y_{H_2}^{(e)}$ a 5 °C y 20 °C respectivamente.

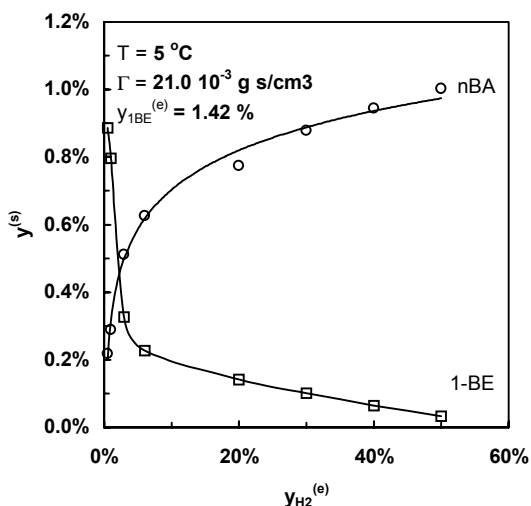


Figura VI.10a. Variación de la fracción molar de 1-buteno y n-butano en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

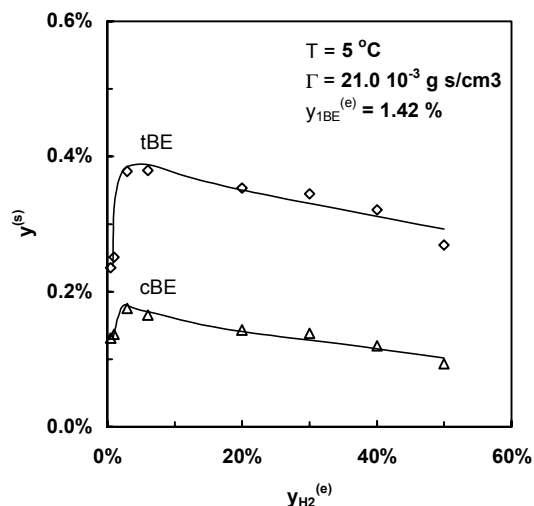


Figura VI.10b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

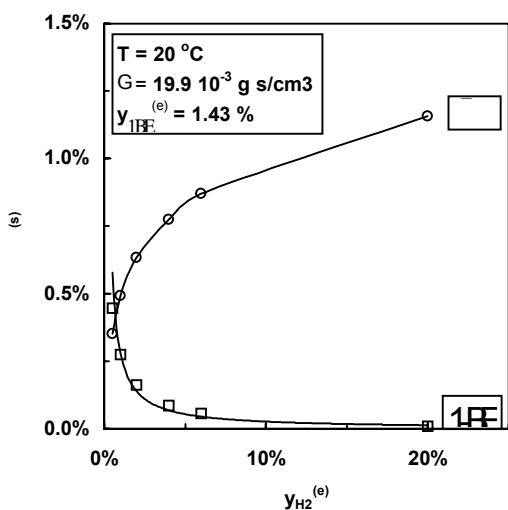


Figura VI.11a. Variación de la fracción molar de 1-buteno y n-butano en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

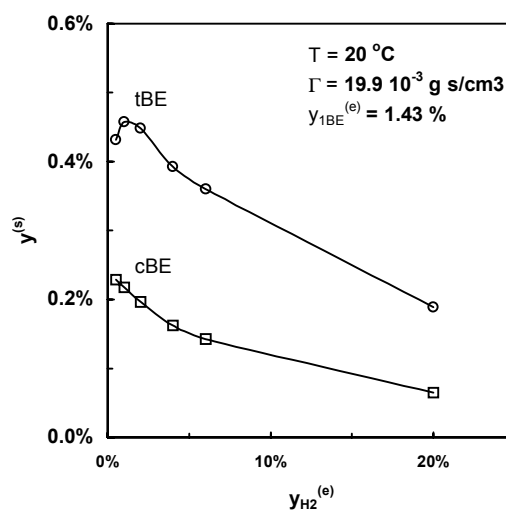


Figura VI.11b. Variación de la fracción molar de los 2-butenos en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los resultados graficados en las Figuras VI.10 y VI.11 permitieron poner de manifiesto de manera relevante la hidrogenación de los 2-butenos y su dependencia con la temperatura. En efecto, en estas figuras se observa una extensa disminución de la producción de los 2-butenos prácticamente en todo el intervalo de la variable independiente. A partir de estos datos será posible estimar la energía de

activación de las reacciones de hidrogenación de los 2-butenos.

La fracción molar de ambos 2-butenos en el efluente, obtenida para el menor valor de $y_{H_2}^{(e)}$, aumenta con la temperatura como consecuencia del incremento de la velocidad de las reacciones de hidro-isomerización. La disminución observada en la producción de los 2-butenos al aumentar $y_{H_2}^{(e)}$ resulta acentuada en los resultados correspondientes a la mayor temperatura debido a la mayor velocidad de las reacciones de hidrogenación.

CONCLUSIONES.

En este Capítulo se han informado y discutido los resultados experimentales de los ensayos de hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

En primer lugar se analizaron los resultados de un conjunto de experiencias diseñadas con la finalidad de estudiar la performance del equipo y del protocolo experimental. Se verificó que el procedimiento experimental conduce a un comportamiento estable y reproducible del catalizador. La medición de la temperatura a la salida del reactor permitió concluir que el reactor puede considerarse isotérmico. Se observó que la conversión de 1-buteno sólo depende del tiempo espacial, indicando una influencia nula de la dilución del catalizador en material inerte.

A continuación se reportaron las experiencias realizadas entre **-8 – 30 °C** en un amplio intervalo de tiempo espacial y composición de la alimentación.

El conjunto de experiencias permitió poner de manifiesto de una manera cualitativa los aspectos de mayor relevancia del comportamiento del sistema cinético.

Se observó un efecto de inhibición del 1-buteno en todas aquellas experiencias en la cuales la concentración de dicha mono-olefina fue suficientemente alta. Al incrementarse la conversión de 1-buteno o disminuir su contenido en la alimentación se verificó un progresivo aumento del orden observado de su velocidad de reacción. En adición, los ensayos permitieron poner de manifiesto una significativa influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Se aisló un conjunto de medidas experimentales que permitió estimar de manera sencilla la eventual influencia de los procesos difusionales en el interior de la pastilla de catalizador. Se estimó que los gradientes internos de concentración alcanzan un desarrollo significativo afectando las velocidades de reacción observadas.

Respecto de la distribución de productos de las reacciones del 1-buteno, se verificó que el mismo produce inicialmente n-butano en mayor proporción en todo el rango de condiciones experimentales estudiado. En cuanto a la formación de los 2-butenos los resultados evidenciaron una mayor formación de trans 2-buteno en todo el intervalo experimental abarcado.

El diseño de experiencias abarcó condiciones en la cuales se observó hidrogenación de los tres n-butenos a diferentes niveles de temperatura.

En el Capítulo VII se formulará el modelo cinético empleado para la representación cuantitativa de los datos experimentales. Para tal fin, se tendrán en cuenta las conclusiones alcanzadas en el análisis de resultados desarrollado.

**MODELO EMPLEADO EN LA REGRESIÓN
DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**

" Reaction mechanisms come and go, and their ephemeral existence is often disconcerting. By contrast, the results of good chemical kinetics remain unchanged, whatever may be the future revisions of their underlying mechanism ... Yet the primary goal of kinetics is to *describe* the chemical transformation. A good description possesses permanent value, which remains the foundation of any future explanation or prediction ". [Boudart & Djéga-Mariadassou](#) (1984).

Sección 1. **MODELO CINÉTICO.**

Sección 2. **VELOCIDADES DE REACCIÓN OBSERVADAS EN LA PASTILLA CATALÍTICA.**

Sección 3. **BALANCES DE MATERIA EN EL REACTOR EXPERIMENTAL.**

En este Capítulo se presentarán los modelos que serán empleados en el análisis de regresión de los datos experimentales de la hidrogenación de 1-buteno.

El desarrollo de los modelos que se proponen se realizará de acuerdo a los siguientes tres niveles: el sitio catalítico, la pastilla de catalizador y el reactor experimental.

En la Sección 1 se expondrá el modelo cinético. A tal fin conviene recordar el esquema de seis reacciones globales de la **Figura VII.1**, discutido en el Capítulo VI. El sistema involucra la hidrogenación de los tres n-butenos mediante las reacciones globales irreversibles r_1 , r_2 y r_3 . Las reacciones de hidro-isomerización entre los n-butenos son consideradas reversibles. Las indicadas con r_4 y r_5 corresponden a las reacciones de migración de la doble ligadura y la indicada con r_6 a la isomerización cis-trans.

La Sección 1 comienza con la proposición de dos mecanismos catalíticos, a partir de los cuales se derivarán las expresiones cinéticas de las reacciones del esquema global correspondientes a cada uno de los mecanismos propuestos. Ambos mecanismos se diferencian entre sí por la hipótesis postulada para representar la adsorción de H_2 : adsorción asociativa o disociativa.

El empleo de criterios preliminares permitió verificar la existencia de significativos gradientes internos de concentración (*cfr.* VI.1.3.2). Por tal motivo, se recurrió a la resolución de los balances de materia en el interior del catalizador a los fines de calcular las velocidades de reacción observadas. Este problema es tratado en la Sección 2.

En la Sección 2 se describirá en primer lugar el procedimiento que permitió definir la geometría y dimensiones de una tableta unidimensional equivalente a la pastilla molida real empleada en las experiencias. A continuación se desarrollará el modelo de transporte de materia en el medio poroso. Finalmente, se plantearán las ecuaciones diferenciales que gobiernan el campo de concentraciones en el interior del catalizador, a partir del cual se calcularon las velocidades de reacción observadas.

La Sección 3 aborda la resolución de los balances de materia en el reactor experimental.

En esta Sección se plantearán los balances de materia en el reactor experimental isotérmico e isobárico, correspondientes a un sistema de circulación con Flujo Pistón. Su resolución permitirá calcular la composición de la fase gaseosa a la salida del reactor para ser comparada con la composición experimental en el análisis de regresión.

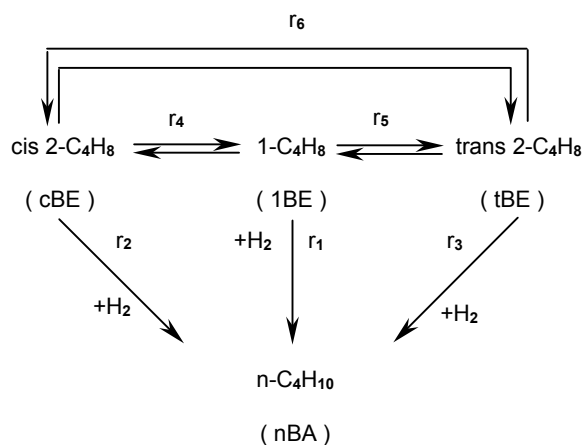


Figura VII.1. Esquema global de reacciones.

VII.1 MODELO CINÉTICO.

VII.1.1 MECANISMOS DE REACCIÓN.

Se tratarán en primer lugar los estados de adsorción, intermediarios y etapas elementales que involucran a los hidrocarburos. A continuación se discutirán las características de la adsorción del H_2 que determinan las posibles especies adsorbidas que actúan como donantes de hidrógeno.

VII.1.1.1 Estados de Adsorción, Intermediarios y Reacciones Elementales de los Hidrocarburos.

Para representar el estado adsorbido que los n-butenos adoptan durante su hidrogenación e hidro-isomerización se han postulado dos formas básicas: una adsorción tipo “ σ ” y una adsorción tipo “ π ”. No obstante, los mecanismos de reacción han sido generalmente interpretados en términos de la adsorción tipo “ π ” ([Bond & Wells](#), 1963; [Kripylo et al.](#), 1975; [Webb](#), 1980; [Goetz et al.](#), 1997).

La adsorción tipo “ π ” puede ocurrir de dos maneras ([Bond & Wells](#), 1963). En un caso los electrones “ π ” del enlace olefínico son donados por el hidrocarburo para formar la unión con un átomo superficial de Pd; estructura identificada como especie adsorbida π -butílica. En el segundo caso, el primer carbono del radical metílico del 1-buteno pierde un átomo de hidrógeno formando una especie adsorbida π -alílica.

El interés específico de este estudio es tratar la adsorción de 1-buteno en condiciones de reacción, es decir en presencia de H_2 reactivo. En esta situación es razonable suponer que el 1-buteno adsorbido se encontrará en un estado “ más hidrogenado ”, tal como fue experimentalmente verificado para el caso del etileno ([Bond & Wells](#), 1963), en lugar de ceder hidrógeno para formar un intermediario π -alílico. Debe mencionarse que la existencia del 1-buteno adsorbido en su forma π -alílica puede generar reacciones de auto-isomerización y desproporcionación — en la cual a partir de una molécula de 1-buteno se forman 1,3-butadieno y n-butano — ([Bond & Wells](#), 1963). Sin embargo, en los “ ensayos en blanco ” realizados haciendo circular 1-buteno sobre el catalizador en ausencia de H_2 , no se detectó formación de 2-butenos, 1,3-butadieno ni n-butano. (*cfr.* V.2.1.1).

Por tales motivos, se considerará que el 1-buteno adsorbido como especie π -butílica es el precursor que contribuye de manera predominante a la formación de los radicales que intervendrán en las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización.

El análisis realizado previamente para el 1-buteno resulta válido para los 2-butenos. En consecuencia para éstos últimos también se supondrá una adsorción π -butílica.

El estado adsorbido de los n-butenos mediante estructuras π -butílicas, sobre sitios activos representados con el símbolo “ \blacklozenge ”, se representa en la [Figura VII.2](#).

El desarrollo del mecanismo se iniciará describiendo los intermediarios adsorbidos y etapas elementales involucradas en las reacciones de hidrogenación de los n-butenos.

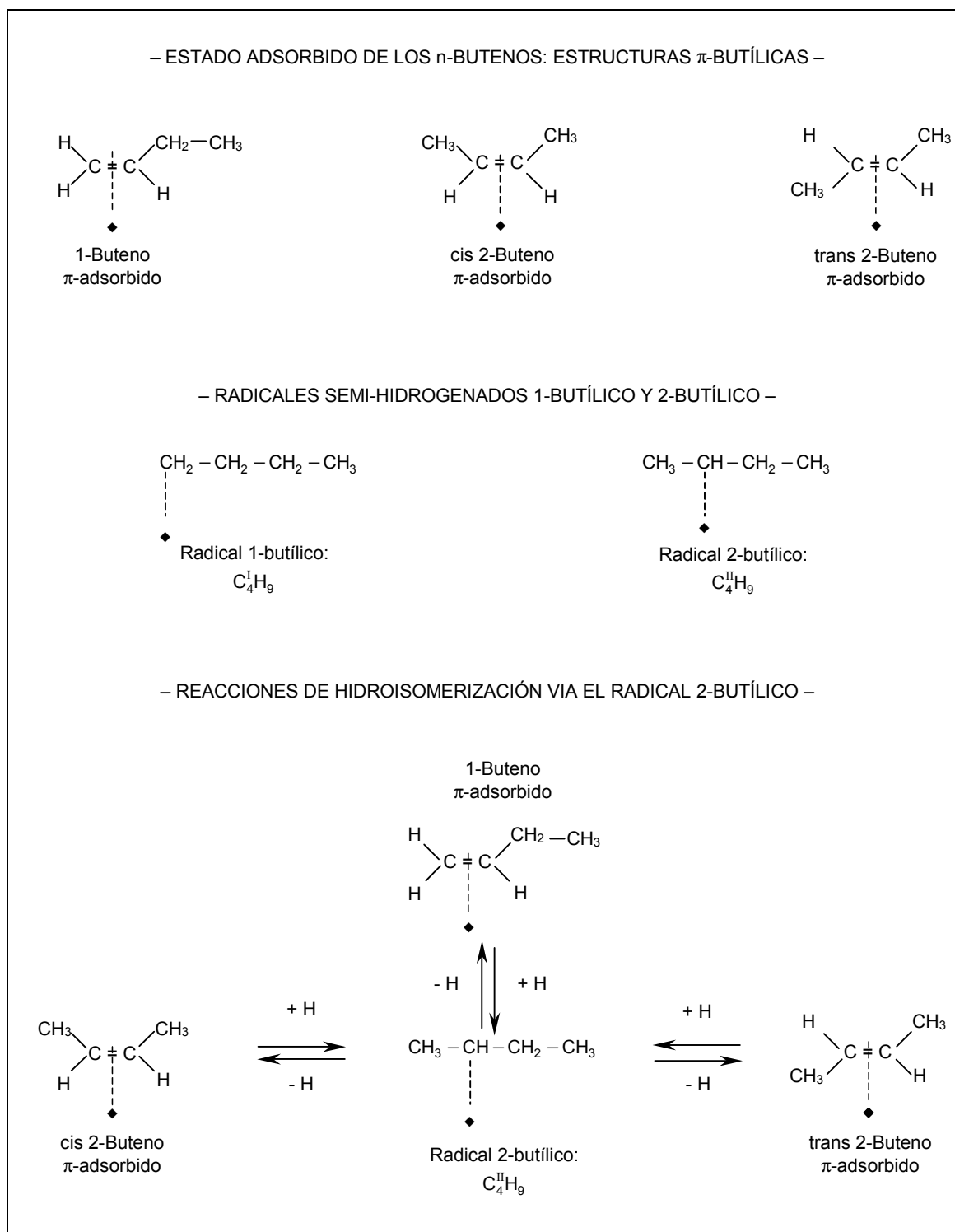


Figura VII.2. Estados de adsorción e intermediarios superficiales de los n-butenos.

La literatura es conclusiva respecto del hecho de que la hidrogenación de los n-butenos procede a través de radicales butílicos semi-hidrogenados ([Bond & Wells](#), 1963; [Bond et al.](#), 1965; [Yde](#), 1973; [Kripylo et al.](#), 1975; [Kiperman](#), 1986; [Boitiaux et al.](#), 1987b; [Goetz et al.](#), 1997).

Mediante la incorporación de un átomo de hidrógeno a los n-butenos adsorbidos como especies π -butílicas se forman los radicales semi-hidrogenados 1-butílico, $C_4H_9\bullet$, y 2-butílico, $C_4H_9\bullet$; los cuales han sido esquematizados en la **Figura VII.2**.

Los tres n-butenos π -adsorbidos son precursores del radical 2-butílico, mientras que el radical 1-butílico es originado exclusivamente a partir del 1-buteno adsorbido.

Ambos radicales butílicos, $C_4H_9\bullet$ y $C_4H_9\bullet$, podrán incorporar un átomo de hidrógeno adicional para formar n-butano.

Las reacciones de hidro-isomerización entre los n-butenos pueden explicarse de manera sencilla partiendo del precursor π -butílico para cada uno de los n-butenos y mediante la participación de un único intermediario adsorbido: el radical 2-butílico, ver **Figura VII.2**. Este mecanismo, denominado de “adición-sustracción” de hidrógeno, ha recibido amplia aceptación en la literatura ([Webb](#), 1980).

Resulta relevante el análisis de la conformación del radical $C_4H_9\bullet$ para predecir la producción relativa de los isómeros cis y trans a partir del 1-buteno, y comparar a continuación esta predicción con los valores experimentales obtenidos en esta Tesis. Aplicando los métodos de análisis conformacional, [Bond & Wells](#) (1963) calcularon que la relación entre la producción de trans 2-buteno a cis 2-buteno debería encontrarse entre los valores **1.85** y **1.20** correspondientes a **0** y **150 °C**, respectivamente; destacando que valores en este rango son usualmente reportados en la literatura. Estas observaciones se encuentran en excelente acuerdo con los resultados presentados en el Capítulo VI. De acuerdo a las experiencias realizadas en esta Tesis, la distribución trans-cis evidenció el valor promedio **1.74**, significativamente constante en un amplio rango de composiciones y temperatura (*cfr.* VI.1.3.1).

Con base en las referencias bibliográficas consideradas de mayor relevancia y en los resultados propios de los ensayos de hidrogenación de 1-buteno, se juzgó razonable proponer el siguiente mecanismo para representar la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno.

Los n-butenos adsorbidos adoptan una estructura π -butílica a la cual se incorpora un átomo de hidrógeno para producir dos radicales alquílicos: el radical 1-butílico, $C_4H_9\bullet$, cuyo precursor es sólo el 1-buteno, y el radical 2-butílico, $C_4H_9\bullet$, formado a partir de los tres n-butenos. El único destino posible de la especie $C_4H_9\bullet$ es reaccionar con un átomo de hidrógeno para producir n-butano. El radical $C_4H_9\bullet$ es un intermediario común a la hidrogenación e hidro-isomerización de los tres n-butenos.

VII.1.1.2 Estados de Adsorción y Especies Donantes de Hidrógeno.

En las etapas elementales de la **Figura VII.2** se consideró la participación de un átomo de hidrógeno empleando este término de una manera genérica sin especificar cuál es la especie donante de tal átomo de H_2 .

En principio, podrían considerarse tres especies donantes de hidrógeno:

- ♣ hidrógeno molecular proveniente directamente de la fase gaseosa,
- ♣ hidrógeno molecular adsorbido como consecuencia de una débil adsorción física, y

♣ un adátomo de hidrógeno generado por un proceso de quimisorción disociativa.

La participación de H_2 proveniente directamente de la fase gaseosa en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados ha sido descartada en la literatura (Kiperman, 1986; Hub & Touroude, 1988, Bos & Westerterp, 1993). En realidad, cinéticas del tipo Eley-Rideal con respecto al H_2 no han sido empleadas en ninguna de las fuentes a las cuales se hace referencia en esta Tesis.

Dado que la adsorción de todas las sustancias participantes — viz. n-butenos e H_2 — preceden a sus reacciones, las expresiones cinéticas que se deriven del mecanismo resultarán del tipo Langmuir-Hinshelwood.

Una vez aceptado que la intervención del hidrógeno se efectúa mediante la participación de una especie adsorbida del mismo, se proseguirá con la discusión de las características de su adsorción.

Se describirán en primer lugar los elementos de juicio que condujeron a adoptar un modelo de adsorción no competitiva entre el H_2 y los hidrocarburos.

La suposición de adsorción no competitiva entre el H_2 y el 1-buteno encuentra un amplio sustento en la literatura acerca de la hidrogenación de C_4 's insaturados sobre Pd (Kripylo *et al.*, 1975; Boitiaux *et al.*, 1987a; Goetz *et al.*, 1997). El modelo de adsorción no competitiva es justificado haciendo hincapié en un efecto estérico y descartando una simple competición de los reactivos por el mismo sitio.

Los átomos de carbono participantes del enlace olefínico del 1-buteno π -adsorbido mantienen la hibridación sp^2 (ver Figura VII.3). De esta manera, los grupos ligados a dichos átomos de carbono forman una estructura coplanar paralela a la superficie metálica. Según esta imagen, sólo un átomo de Pd se ve directamente afectado a la unión con el 1-buteno dejando “ bajo la sombra ” de la mono-olefina sitios “ ocultos ” que no podrán ser ocupados por otras moléculas de 1-buteno (Bond & Wells, 1963). En adición, puede postularse que entre dos moléculas de 1-buteno adsorbidas próximas entre sí, queden sitios “ inaccesibles ” para la adsorción de otra molécula de 1-buteno. En consecuencia, es razonable suponer que las pequeñas moléculas de H_2 encontrarán sitios “ ocultos ” e “ inaccesibles ” libres aún para la situación en la cual el 1-buteno “ satura ” la superficie catalítica (Boitiaux *et al.*, 1987a).

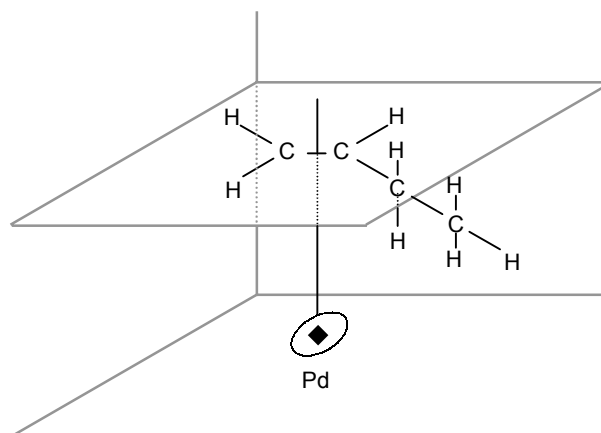


Figura VII.3. Estructura del 1-buteno π -adsorbido.

Resta, finalmente, adoptar la hipótesis para representar la adsorción del H_2 entre las dos alternativas previamente mencionadas. En un caso, el hidrógeno se adsorbe de manera asociativa sobre un sitio activo y la especie donante será una molécula de hidrógeno adsorbida. En la segunda opción, la especie donante es un adátomo de hidrógeno proveniente de una quimisorción disociativa. En ambos modelos se usará el símbolo “ \diamond ” para representar el sitio activo sobre el cual se adsorbe el H_2 .

Evidencias experimentales obtenidas en ensayos de adsorción de H_2 sobre Pd confirman la co-existencia de H_2 molecular débilmente adsorbido e hidrógeno atómico proveniente de una quimisorción disociativa (Boudart & Hwang, 1975; Decker & Frennet, 1997).

No obstante, debe tenerse en cuenta que la relevancia de la información obtenida de los ensayos de adsorción estática de H_2 respecto de su aplicación a la adsorción del mismo durante la reacción de 1-buteno no está exenta de críticas (Bond & Wells, 1963). La situación energética y disponibilidad espacial de los átomos de Pd en una superficie vacía podría generar procesos de adsorción que no tendrían posibilidad de ocurrir si la misma estuviera cubierta por otras especies reactivas. En otras palabras, si la adsorción de H_2 sobre una superficie cubierta en su mayor extensión por los hidrocarburos insaturados durante su hidrogenación es o no disociativa, no puede concluirse directamente a partir de resultados obtenidos de la adsorción de H_2 sobre una superficie completamente vacía.

El juicio sobre cual es la especie donante de hidrógeno que participa en las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización de hidrocarburos insaturados sobre Pd ha motivado que el modelado de los datos cinéticos contemple ambas formas de adsorción: asociativa (Kripylo *et al.*, 1975; Boitiaux *et al.*, 1987a; Uygun *et al.*, 1998) y disociativa (Ouchaib *et al.*, 1989; Weimer *et al.*, 1993; Bos & Westerterp, 1993; Goetz *et al.*, 1997).

Con base en la revisión de los trabajos publicados, brevemente sintetizada en los párrafos anteriores, debe admitirse que el establecimiento de una hipótesis sobre la naturaleza adsorbida de las especies donantes de H_2 es materia de discusión. Siguiendo a Bond & Wells (1963), un enfoque positivo a los fines de un estudio cinético consiste en aceptar la posibilidad de que más de una fuente de átomos de hidrógeno contribuya a la formación de los radicales butílicos y que la extensión relativa de sus contribuciones en el mecanismo sea diferente.

De acuerdo a este enfoque del problema, se propondrán dos mecanismos en los cuales la adsorción del hidrógeno será la etapa elemental distintiva. El mecanismo que postula la adsorción asociativa del H_2 será identificado con el símbolo “ A ”, y el que propone su adsorción disociativa con “ D ”. Será necesario entonces, en base a los datos experimentales, llevar a cabo un trabajo de discriminación entre ambos modelos para discernir cuál es el intermediario adsorbido — *viz.* hidrógeno molecularmente adsorbido o un átomo de hidrógeno originado por la adsorción disociativa — que participa de manera preponderante.

VII.1.1.3 Resumen de las Características de las Etapas Elementales e Intermediarios de Reacción de los Mecanismos Postulados.

En la Tabla VII.1 se detallan las etapas elementales de los mecanismos “ A ” y “ D ”, respectivamente. Estas tablas serán empleadas como guías para resumir las hipótesis postuladas a los fines de sintetizar los mecanismos de reacción adoptados.

Tabla VII.1. Mecanismos de reacción.

ETAPA ELEMENTAL	MECANISMO “ A ”	MECANISMO “ D ”	DESCRIPCIÓN
--------------------	-----------------	-----------------	-------------

(1)	$H_2 + \diamond \rightleftharpoons H_2 \diamond$	$H_2 + 2\diamond \rightleftharpoons 2(H\diamond)$	Adsorción de H_2
(2)	$1BE + \diamond \rightleftharpoons 1BE\diamond$	$1BE + \diamond \rightleftharpoons 1BE\diamond$	Adsorción de n-butenos
(3)	$cBE + \diamond \rightleftharpoons cBE\diamond$	$cBE + \diamond \rightleftharpoons cBE\diamond$	
(4)	$tBE + \diamond \rightleftharpoons tBE\diamond$	$tBE + \diamond \rightleftharpoons tBE\diamond$	
(5)	$1BE\diamond + H_2 \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + H\diamond$	$1BE\diamond + H\diamond \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + \diamond$	Formación del radical 1-butílico
(6)	$1BE\diamond + H_2 \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + H\diamond$	$1BE\diamond + H\diamond \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + \diamond$	Formación del radical 2-butílico
(7)	$cBE\diamond + H_2 \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + H\diamond$	$cBE\diamond + H\diamond \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + \diamond$	
(8)	$tBE\diamond + H_2 \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + H\diamond$	$tBE\diamond + H\diamond \rightleftharpoons C_4H_9\diamond + \diamond$	
(9)	$C_4H_9\diamond + H\diamond \longrightarrow nBA + \diamond + \diamond$	$C_4H_9\diamond + H\diamond \longrightarrow nBA + \diamond + \diamond$	Hidrogenación del radical 1-butílico
(10)	$C_4H_9\diamond + H\diamond \longrightarrow nBA + \diamond + \diamond$	$C_4H_9\diamond + H\diamond \longrightarrow nBA + \diamond + \diamond$	Hidrogenación del radical 2-butílico

Las características comunes a ambos mecanismos representados en las **Tabla VII.1** son:

- ♣ adsorción no competitiva entre el H_2 y los hidrocarburos insaturados, los cuales se adsorben sobre sitios tipo “ \diamond ” y “ \diamond ” respectivamente (etapas 1 y 2 – 4);
- ♣ estado adsorbido de los n-butenos representado por intermediarios π -adsorbidos sobre un sito activo (etapas 2 – 4);
- ♣ formación del radical 1-butilo, $C_4H_9\diamond$, por adición de un átomo de hidrógeno al 1-buteno π -adsorbido (etapa 5);
- ♣ formación del radical 2-butilo, $C_4H_9\diamond$, por adición de un átomo de hidrógeno a los n-butenos π -adsorbidos (etapas 6 – 8);
- ♣ producción de n-butano por adición de un átomo de hidrógeno al intermediario $C_4H_9\diamond$ de manera irreversible (etapa 9);
- ♣ producción de n-butano por adición de un átomo de hidrógeno al intermediario $C_4H_9\diamond$ de manera irreversible (etapa 10);
- ♣ migración de la doble ligadura e isomerización cis-trans por medio de la des-hidrogenación del radical $C_4H_9\diamond$ (etapas 7 y 8);
- ♣ ambos mecanismos involucran **10** etapas elementales superficiales.

Puede observarse que el 1-buteno se hidrogena a través de dos rutas mediante los intermediarios $C_4H_9\diamond$ y $C_4H_9\diamond$ y que los 2-butenos se hidrogenan sólo mediante el radical $C_4H_9\diamond$.

Las hipótesis distintivas de cada mecanismo son:

- ✓ adsorción asociativa del H_2 para el mecanismo “A”, y disociativa para el “D” (etapa 1);
- ✓ para el mecanismo “A” las especies adsorbidas del hidrógeno son: $H_2\clubsuit$, $H\clubsuit$;
- ✓ para el mecanismo “D” la especie adsorbidas del hidrógeno es: $H\clubsuit$;
- ✓ la especie donante del primer átomo de hidrógeno para la formación de los radicales 1 y 2-butílicos a partir de los n-butenos π -adsorbidos es el intermediario $H_2\clubsuit$ en el caso del mecanismo “A”, mientras que en modelo “D” tal especie es el intermediario $H\clubsuit$;
- ✓ la etapa elemental de formación de los radicales $C_4^I H_9\blacklozenge$ y $C_4^{II} H_9\blacklozenge$ libera el intermediario $H\clubsuit$ en el mecanismo “A” y un sitio activo “ \clubsuit ” en el mecanismo “D”.

VII.1.2 EXPRESIONES CINÉTICAS.

VII.1.2.1 Procedimiento para la Obtención de las Expresiones Cinéticas.

Las expresiones de velocidad de reacción intrínsecas fueron derivadas a partir de los mecanismos representados en la [Tabla VII.1](#).

A continuación se expondrán las hipótesis sobre las etapas elementales e intermediarios de reacción postuladas para la derivación de las ecuaciones de velocidad de reacción intrínsecas.

Las siguientes hipótesis son comunes a ambos mecanismos:

- ♣ las etapas de adsorción molecular o disociativa de H_2 , mecanismos “A” y “D” respectivamente, y de los n-butenos se consideran etapas equilibradas;
- ♣ la fracción de sitios activos del tipo “ \blacklozenge ” cubierta por el n-butano y por los radicales $C_4^I H_9\blacklozenge$ y $C_4^{II} H_9\blacklozenge$ es despreciable frente a los n-butenos π -adsorbidos.

El mecanismo que postula la adsorción asociativa del H_2 presenta una hipótesis adicional:

- ♣ la cantidad de sitios “ \clubsuit ”, disponibles para la adsorción del hidrógeno, ocupados por el intermediario $H\clubsuit$ es despreciable frente a la fracción cubierta por la especie $H_2\clubsuit$.

Las expresiones cinéticas pueden expresarse de distinta forma: como velocidades netas de formación de cada sustancia, como velocidades de un conjunto de reacciones globales independientes, como velocidades de rutas catalíticas independientes — siendo una ruta un subconjunto de etapas elementales que conduce a una reacción global, [Compton](#) (1991) —, o bien es posible derivar las expresiones cinéticas correspondientes a cada una de las **6** reacciones del esquema de la [Figura VII.1](#).

Se decidió emplear la última de las alternativas mencionadas por el siguiente motivo. Al disponer de las expresiones de velocidad de reacción para cada una de las seis reacciones del esquema de la [Figura VII.1](#) resultará inmediato y claro el análisis conceptual de las características cinéticas de cada reacción global. Por el contrario, cualquiera de las otras tres alternativas resultará en expresiones cinéticas de varios términos y de interpretación compleja.

La derivación de expresiones cinéticas para cada una de las seis reacciones del esquema global de la **Figura VII.1** es factible, pues puede visualizarse fácilmente que ambos mecanismos planteados presentan rutas para cada una de las reacciones globales.

Sin embargo, el procedimiento para la obtención de las expresiones correspondientes a cada reacción global no es inmediato. Esto se debe a que el conjunto de reacciones globales linealmente independiente es **tres** y las reacciones planteadas en la **Figura VII.1** son **seis**. Si hubieran coincidido, la tarea hubiera sido inmediata aplicando relaciones estequiométricas. La alternativa de derivar las ecuaciones de las reacciones globales a partir de las de las rutas linealmente independientes siguiendo procedimientos formales establecidos (**Compton**, 1991) tampoco es posible pues no coinciden el número de rutas linealmente independientes, **cuatro**, con el número total de reacciones globales, **seis**.

A continuación se describirá brevemente el procedimiento empleado para obtener las expresiones cinéticas correspondientes a las seis reacciones globales, el que resulta coincidente para ambos mecanismos postulados en las **Tabla VII.1**. El desarrollo algebraico detallado de dicha metodología puede leerse en el Apéndice adjunto a este Capítulo.

La velocidad de producción neta del 1-buteno resulta de manera directa

$$r_{1BE} = -v_2 \quad (\text{VII.1})$$

Puesto que la etapa (2) de la **Tabla VII.1** es equilibrada la Ec. (**VII.1**) no es útil a los fines prácticos. Aplicando la hipótesis de estado cuasi-estacionario (**Boudart & Djéga-Mariadassou**, 1984) a la producción del intermediario adsorbido 1BE*, se obtiene la velocidad de producción neta del 1-buteno en términos de las velocidades de las etapas no equilibradas,

$$r_{1BE} = -v_2 = -v_5 - v_6 \quad (\text{VII.2})$$

De manera análoga se obtienen las velocidades de producción neta de los 2-butenos,

$$r_{cBE} = -v_3 = v_7 \quad (\text{VII.3})$$

$$r_{iBE} = -v_4 = v_8 \quad (\text{VII.4})$$

Las Ecs. (**VII.2**) – (**VII.4**), correspondientes a las Ecs. (**A.15**), (**A.27**) y (**A.28**) del Apéndice, constituyen un sistema de tres reacciones independientes a partir del cual pueden obtenerse las velocidades de producción neta de todas las sustancias del sistema. Sin embargo, como fuera dicho, cada velocidad de producción neta resultó en una suma compleja de términos que no contribuye a apreciar de manera clara las propiedades cinéticas de las mismas. Analizando el resultado de los segundos miembros de las Ecs. (**VII.2**) – (**VII.4**), formulados con detalle en las Ecs. (**A.17**), (**A.19**) y (**A.30**) del Apéndice, es posible asignar a cada uno su correspondencia con las reacciones globales de la **Figura VII.1**, teniendo en cuenta que las fuerzas impulsoras resulten las correctas para cada reacción. Este procedimiento se detalla en el Apéndice adjunto a este Capítulo.

En las **Tablas VII.2** y **VII.3** se han formulado las ecuaciones de velocidad de reacción globales correspondientes a los modelos “ A ” y “ D ” respectivamente.

Tabla VII.2. Expresiones cinéticas derivadas del mecanismo "A".

$r_1 = \frac{k_1^I K_{1BE}^{ad} y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}} + \frac{k_1^{II} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}}$	$r_4 = \frac{k_4 K_{1BE}^{ad} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_4^{eq}} \right)$
$r_2 = \frac{k_2 K_{cBE}^{ad} y_{cBE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}}$	$r_5 = \frac{k_5 K_{1BE}^{ad} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_5^{eq}} \right)$
$r_3 = \frac{k_3 K_{tBE}^{ad} y_{tBE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}}$	$r_6 = \frac{k_6 K_{cBE}^{ad} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H2\phi)}} \left(y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_6^{eq}} \right)$
$DEN_{HC} = 1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE}$	
$DEN_{(H2\phi)} = 1 + K_{H2}^{ad} y_{H2}$	

Tabla VII.3. Expresiones cinéticas derivadas del mecanismo "D".

$r_1 = \frac{k_1^I K_{1BE}^{ad} y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\alpha}} + \frac{k_1^{II} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\beta}}$	$r_4 = \frac{k_4 K_{1BE}^{ad} \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\beta}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_4^{eq}} \right)$
$r_2 = \frac{k_2 K_{cBE}^{ad} y_{cBE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\beta}}$	$r_5 = \frac{k_5 K_{1BE}^{ad} \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\beta}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_5^{eq}} \right)$
$r_3 = \frac{k_3 K_{tBE}^{ad} y_{tBE} y_{H2}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\beta}}$	$r_6 = \frac{k_6 K_{cBE}^{ad} \sqrt{y_{H2}}}{DEN_{HC} DEN_{(H\phi)} DEN_{H2}^{\beta}} \left(y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_6^{eq}} \right)$
$DEN_{HC} = 1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE}$	
$DEN_{(H\phi)} = 1 + \sqrt{K_{H2}^{ad} y_{H2}}$	
$DEN_{H2}^{\alpha} = 1 + \alpha \sqrt{K_{H2}^{ad} y_{H2}}$	
$DEN_{H2}^{\beta} = 1 + \beta \sqrt{y_{H2}}$	

VII.1.2.2 Análisis de las Características de las Expresiones Cinéticas. Comparación de Modelos.

En primer lugar se remarcarán las propiedades comunes a ambos conjuntos de expresiones cinéticas formuladas en las Tablas VII.2 y VII.3.

La fuerzas impulsoras de todas las ecuaciones de velocidad de reacción manifiestan un **orden uno** respecto de los hidrocarburos insaturados.

Las expresiones cinéticas correspondientes a la hidrogenación del 1-buteno consisten en una suma de dos contribuciones. Los sumandos caracterizados por los coeficiente cinéticos k_1^I y k_1^{II} representan la hidrogenación de 1-buteno vía los radicales 1-butilico y 2-butilico, respectivamente.

Los términos de inhibición están compuestos de dos factores correspondientes al H_2 y a los hidrocarburos, de acuerdo a la hipótesis de adsorción no competitiva entre ambos. El factor de inhibición de los hidrocarburos corresponde a su adsorción sobre sitios tipo “♦”, y el factor de inhibición del H_2 a la adsorción del mismo sobre los sitios “❖”.

Ambos mecanismos conducen a la misma función de inhibición de los hidrocarburos, DEN_{HC} .

Las propiedades distintivas entre uno y otro conjunto de expresiones responden a la funcionalidad de las mismas con el H_2 . Este resultado es razonable por cuanto los mecanismos que sustentan a las ecuaciones de velocidad de reacción se diferencian entre sí únicamente por la hipótesis adoptada para representar la adsorción del H_2 .

Las expresiones cinéticas derivadas del mecanismo “A” presentan una única funcionalidad con el H_2 para todas las reacciones del esquema global,

$$\frac{y_{H_2}}{(1 + K_{H_2}^{ad} y_{H_2})}, \quad (\text{VII.5})$$

en la cual la fuerza impulsora es de **primer orden** respecto al H_2 y el término de inhibición del hidrógeno es proporcional a la concentración del mismo.

En el caso del sistema correspondiente al modelo “D” la hidrogenación de 1-buteno a través de la ruta que involucra al radical 1-butilico, $C_4H_9^\bullet$, depende de

$$\frac{y_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}})(1 + \alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}})}, \quad (\text{VII.6})$$

la hidrogenación de los n-butenos mediante la intervención del radical 2-butilico, $C_4H_9^\bullet$ responde a la siguiente funcionalidad:

$$\frac{y_{H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}})(1 + \beta \sqrt{y_{H_2}})}, \quad (\text{VII.7})$$

y la función de las velocidades de isomerización entre los n-butenos con la concentración de H_2 resulta:

$$\frac{\sqrt{y_{H_2}}}{(1 + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}})(1 + \beta \sqrt{y_{H_2}})}. \quad (\text{VII.8})$$

Observando las expresiones (VII.6) – (VII.8) pueden resaltarse dos características importantes. Por un lado, la fuerza impulsora de todas las reacciones de hidrogenación responden a un **orden uno** respecto de la concentración de H_2 , mientras que las reacciones de isomerización son proporcionales a la **raíz cuadrada** de y_{H_2} . En segundo lugar, el H_2 presenta dos funciones de inhibición respondiendo a cual

sea el radical butílico que participe.

En el caso del modelo “ D ” las dos rutas de hidrogenación de 1-buteno en r_1 (ver [Tabla VII.3](#)) se distinguen entre sí por las funciones de inhibición del H_2 , Ecs. ([VII.6](#)) y ([VII.7](#)). En el caso del modelo “ A ” no será posible discriminar ambas rutas pues las fuerzas impulsoras y las funciones de inhibición son las mismas en ambos sumandos de r_1 (ver [Tabla VII.2](#)).

Los coeficientes cinéticos de las ecuaciones de velocidad de reacción de las [Tablas VII.2 y VII.3](#), y los parámetros α y β son relaciones entre los parámetros cinéticos de las etapas elementales. Sin embargo, no todas estas agrupaciones de parámetros elementales son independientes entre sí. Por consiguiente, algunos de los coeficientes cinéticos globales de las ecuaciones de velocidad de reacción de las [Tablas VII.2 y VII.3](#) resultan dependientes de los restantes (*cfr.* Apéndice).

La constante de hidrogenación del trans 2-buteno, k_3 , puede calcularse a partir del siguiente vínculo para ambos modelos cinéticos propuestos:

$$k_3 = \frac{k_2 k_5}{k_4} \frac{K_{cBE}^{ad}/K_{tBE}^{ad}}{K_6^{eq}}. \quad (\text{VII.9})$$

En el caso del modelo derivado a partir de la hipótesis de adsorción disociativa del H_2 , surgen otros dos parámetros dependientes cuyas identidades son:

$$k_1^I = \frac{k_2 k_5}{k_6}, \quad (\text{VII.10})$$

y

$$\beta = \frac{k_2 K_{cBE}^{ad}}{K_6 K_{cBE}^{ad} \left(1 + \frac{k_4}{k_5} \right) + \frac{k_4 K_{tBE}^{ad}}{K_4^{eq}}}, \quad (\text{VII.11})$$

Las constantes de equilibrio químico de las reacciones de isomerización — *viz.* K_4^{eq} , K_5^{eq} , K_6^{eq} — han sido evaluadas para cada temperatura a partir de datos termodinámicos ([Reid et al.](#), 1987).

Resumiendo, para el modelo “ A ” el número de parámetros independientes que pueden ser estimados a partir de ensayos cinéticos son **9**:

- ♣ **5** coeficientes cinéticos: k_1 , k_2 , k_4 , k_5 y k_6 ; y
- ♣ **4** constantes de equilibrio de adsorción: K_{tBE}^{ad} , K_{cBE}^{ad} , K_{tBE}^{ad} , $K_{H_2}^{ad}$.

En el caso del modelo “ D ” resultan **10** parámetros cinéticos:

- ♣ **5** coeficientes cinéticos: k_1^I , k_2 , k_4 , k_5 y k_6 ;
- ♣ **4** constantes de equilibrio de adsorción: K_{tBE}^{ad} , K_{cBE}^{ad} , K_{tBE}^{ad} , $K_{H_2}^{ad}$; y
- ♣ el parámetro α , incluido en uno de los términos de inhibición del H_2 , Ec. ([VII.6](#)).

El análisis de las características de las ecuaciones de velocidad de reacción se cerrará con una breve verificación cualitativa acerca de si sus propiedades permiten reproducir las tendencias más evidentes de los resultados experimentales.

En las expresiones cinéticas derivadas de sendos mecanismos propuestos se observa que si el 1-buteno se encuentra en concentraciones suficientemente elevadas como para cubrir la mayor fracción de sitios activos “♦”, el término de inhibición de los hidrocarburos resultará ($K_{1BE}^{ad} y_{1BE}$). En consecuencia las reacciones de consumo de 1-buteno responderán a un **orden cero** respecto al mismo, en acuerdo con los resultados experimentales previamente presentados (*cfr.* VI.1.3). En esta situación, la velocidad de hidrogenación del 1-buteno correspondiente al modelo “D”, por ejemplo, resulta:

$$r_1 = K_1^I \frac{y_{H_2}}{DEN_{(H\phi)} DEN_{H_2}^\alpha} + K_1^{II} \frac{y_{H_2}}{DEN_{(H\phi)} DEN_{H_2}^\beta}; \quad (VII.12)$$

de la cual se desprende que los coeficientes cinéticos que figuran en las ecuaciones formuladas en las **Tablas VII.2 y VII.3** son los que resultan en la situación de orden cero.

Una observación importante puede realizarse respecto de las características que adoptarían las expresiones cinéticas en el caso de suponer adsorción competitiva entre el H_2 y los hidrocarburos.

Si el H_2 se adsorbiera compitiendo con el 1-buteno por los mismo sitios activos, sus reacciones procederían mediante la interacción de dos intermediarios adsorbidos sobre el mismo tipo de sitio. Puede demostrarse de manera inmediata que, bajo esta hipótesis, las expresiones cinéticas derivadas del mecanismo “A” contienen un único factor de inhibición igual a

$$\left(1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE} + K_{H_2}^{ad} y_{H_2}\right)^2, \quad (VII.13)$$

y en el caso del modelo “D” las funciones $DEN_{H_2}^\alpha$ y $DEN_{H_2}^\beta$ permanecen sin modificación pero el producto de los términos ($DEN_{HC} DEN_{(H\phi)}$) es reemplazado por

$$\left(1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE} + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}\right)^2. \quad (VII.14)$$

Las fuerzas impulsoras resultantes, en cambio, mantienen la forma de las expresiones de las **Tablas VII.2 y VII.3**.

El cuadrado al cual están elevadas las funciones de inhibición (**VII.13**) y (**VII.14**) surge como consecuencia de proponer la interacción entre dos especies superficiales adsorbidas sobre el mismo tipo de sitio en las etapas elementales de los mecanismos postulados.

A partir de las funciones (**VII.13**) y (**VII.14**), se concluye claramente que si el 1-buteno, por ejemplo, saturara la superficie activa sus reacciones deberían responder a un orden **-1** respecto del mismo; característica no sustentada por los resultados experimentales (*cfr.* Capítulo VI).

VII.2 VELOCIDADES DE REACCIÓN OBSERVADAS EN LA PASTILLA DE CATALIZADOR.

En la descripción de los resultados experimentales preliminares se enfatizó particularmente sobre la elevada velocidad de consumo de 1-buteno observada en los ensayos (*cfr.* V.2.1). Mediante el empleo del criterio general de Weisz ([Weisz & Hicks, 1957](#)) aplicado a los datos obtenidos de los ensayos realizados a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, se confirmó una significativa incidencia de las limitaciones difusionales internas sobre la velocidad de reacción observada (*cfr.* VI.1.3.2). Esta evidencia es compartida con los resultados de otros investigadores ([Reinig *et al.*, 1991](#); [Kripylo *et al.*, 1975](#)). En estas referencias se afirma que la reacción de hidrocarburos insaturados en fase gaseosa sobre catalizadores de Pd del tipo “cáscara de huevo”, cuyo espesor de capa activa es de $\approx 100\text{ }\mu\text{m}$, procede con una relevante incidencia de la difusión de los reactivos en el medio poroso.

Conforme a las evidencias experimentales recabadas, una vez definidas las expresiones cinéticas intrínsecas, se debieron calcular las velocidades de reacción observadas a efectos de tener en cuenta los efectos difusionales internos; lo cual resultó una tarea compleja debido al tipo de catalizador empleado y a las características del modelo cinético.

En primer lugar debieron atenderse las dificultades que surgen del empleo de un catalizador tipo “cáscara de huevo”. Teniendo en cuenta que el espesor de capa activa es $237.5\text{ }\mu\text{m}$ y el tamaño de partícula molida es de $335\text{ }\mu\text{m}$, la molienda del catalizador puede originar partículas inertes provenientes del corazón de Al_2O_3 , partículas activas no-uniformemente impregnadas y partículas formadas únicamente por la capa activa que contiene Pd.

A continuación, se llevó a cabo un análisis conducente a definir un modelo de transporte de materia en el interior del medio poroso que resulte adecuado para las condiciones empleadas en los ensayos cinéticos.

Las dificultades propias del tipo de catalizador adquieren una mayor relevancia en presencia de un modelo cinético complejo. El cómputo de las velocidades de reacción observadas requirió de la resolución de los balances de materia en el interior de la pastilla correspondientes a cuatro sustancias vinculadas por un sistema de seis reacciones cuyas expresiones cinéticas son no lineales. Dadas las características del problema a tratar, dichos balances fueron resueltos numéricamente.

La metodología de normalización de las partículas molidas de catalizador, la definición del modelo de transporte de materia y la resolución de las ecuaciones de conservación en el interior del catalizador serán discutidas en detalle a continuación.

VII.2.1 NORMALIZACIÓN DE LA FORMA DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR.

El procedimiento de normalización de la pastilla de catalizador consiste en transformar el problema tridimensional de reacción-difusión en un sistema unidimensional equivalente con geometría plana. El objetivo de trabajar con una tableta unidimensional equivalente es el de simplificar la resolución numérica de los balances de materia en el interior de la pastilla, generando un significativo ahorro de tiempo de

cómputo en el análisis de regresión.

En la **Figura VII.4** se esquematiza el procedimiento de normalización aplicado a las partículas molidas provenientes de la pastilla esférica original.

Se recuerda que el espesor de la capa activa de la pastilla original es **237.5 μm** y que se emplearon partículas molidas de un tamaño promedio igual a **335 μm** (*cfr.* V.2.2.1).

Para representar las partículas molidas se adoptó una geometría cúbica. En adición, se supuso que el proceso de molienda origina partículas inertes provenientes del corazón de Al_2O_3 de la pastilla original, y partículas activas no uniformemente impregnadas y carentes de simetría. Se consideró que ambos tipos de partículas poseen una arista $L = 335 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (**335 μm**) y que el espesor de capa impregnada de las partículas activas es igual al de la pastilla original, $\Delta = 237.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (**237.5 μm**).

La normalización de pastillas isotérmicas uniformemente impregnadas, (*Aris*, 1957; *Miller & Lee*, 1983), y no uniformemente impregnadas, (*Wang & Varma*, 1980; *Morbidelli & Varma*, 1983), ha sido ampliamente tratado en la literatura. Para el caso particular de catalizadores del tipo “ cáscara de huevo ”, *Wang & Varma* (1978) demostraron que adoptando como longitud característica la relación entre el volumen de capa activa y la superficie externa de la pastilla, los factores de efectividad correspondientes a distintas formas geométricas de pastilla coinciden satisfactoriamente en todo el rango de valores del Módulo de Thiele.

La característica común de los trabajos previamente citados es que tratan problemas de transporte unidimensionales con simetría. Resulta claro que tal tratamiento no resulta aplicable al modelo de partícula activa procedente de la molienda que ha sido esquematizada en la **Figura VII.4**.

A los fines de definir adecuadamente las longitudes características de la tableta unidimensional equivalente se recurrió al siguiente procedimiento.

En primer lugar, se consideró que sólo las caras laterales del cubo de la partícula activa de la **Figura VII.4** son permeables al transporte de materia hacia el interior de la partícula. Bajo tal suposición, se resolvió la ecuación de conservación bidimensional correspondiente a una pastilla isotérmica en la cual se lleva a cabo una única reacción con cinética de primer orden.

Para ello, se dispuso de un programa de resolución de ecuaciones diferenciales parciales bidimensionales por el Método de Elementos Finitos. La resolución del balance de materia en el sistema definido permitió calcular el factor de efectividad de la partícula activa con flujo bidimensional en un amplio intervalo de valores del Módulo de Thiele.

A continuación, se definieron las longitudes características de la tableta unidimensional equivalente en base a las siguientes consideraciones. En la situación de control cinético, la tableta equivalente debe contener el mismo volumen de capa activa que la partícula activa. Para el caso en el cual las restricciones difusionales ocasionen que el reactivo alcance una conversión próxima a la total en el interior de la capa activa, régimen asintótico, el área de la superficie de transporte de materia de la partícula equivalente debe ser igual al de la pastilla bidimensional.

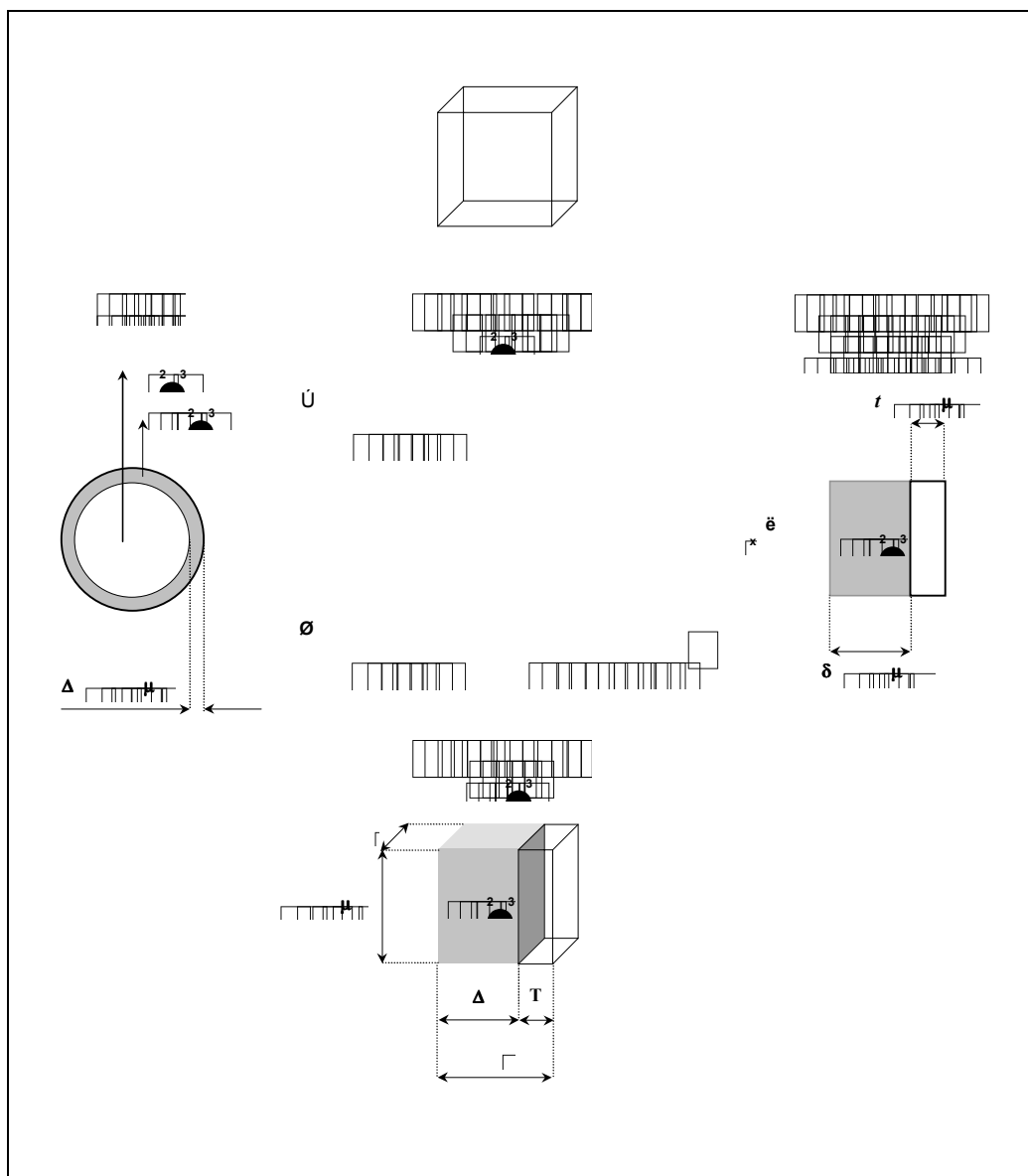


Figura VII.4. Proceso de molienda y procedimiento de normalización de la partícula de catalizador.

Según las dimensiones de la partícula activa de la **Figura VII.4**, el volumen de capa activa es

$$V_S = L^2 \Delta. \quad (\text{VII.15})$$

En régimen asintótico, el área de la superficie efectiva para el transporte de materia en la partícula activa con flujo bidimensional resulta:

$$S_x = L^2 + 2 \Delta L. \quad (\text{VII.16})$$

S_x excluye la superficie correspondiente a la zona no activa. Para ello, se ha considerado que el espesor T de dicha zona, ver **Figura VII.4**, es mucho mayor que el espesor de penetración en la zona activa en la situación de régimen asintótico. En consecuencia, el aporte de materia a través de la zona no activa puede juzgarse despreciable.

Conforme a la igualdad de V_s y de S_x , en régimen cinético y asintótico respectivamente, el espesor de capa activa de la tableta equivalente, δ , debe respetar el siguiente vínculo:

$$S_x \delta = L^2 \Delta. \quad (\text{VII.17})$$

A partir de las Ecs. (VII.16) y (VII.17) la longitud característica δ de la partícula equivalente con flujo unidimensional resulta

$$\delta = \frac{\Delta}{1 + 2 \frac{\Delta}{L}} = 98.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}. \quad (\text{VII.18})$$

Para calcular la longitud de la zona inerte de la partícula equivalente, t , se introdujo el criterio adicional de mantener la proporción entre los espesores de las zonas activas y no activas:

$$\frac{\Delta}{T} = \frac{\delta}{t}, \quad (\text{VII.19})$$

resultando $t = 40.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

El factor de efectividad de la partícula equivalente, cuya área de la superficie de transporte es S_x y las longitudes de las zonas activas e inertes son $\delta = 98.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ y $t = 40.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, respectivamente, se calculó de manera analítica para una única reacción con cinética de primer orden isotérmica.

Finalmente, se compararon los valores de los factores de efectividad isotérmicos calculados para el sistema de una única reacción con cinética de primer orden con ambos modelos: partícula bidimensional y tableta unidimensional equivalente. Los factores de efectividad presentaron un buen acuerdo para valores del Módulo de Thiele encontrados en nuestros ensayos, resultando una desviación máxima de 2.7 %.

VII.2.2 MODELO DE TRANSPORTE DE MATERIA EN EL MEDIO POROSO.

A los fines de adoptar un modelo de transporte de materia en el interior de la pastilla catalítica se desarrollará un análisis tendiente a relevar la importancia de cada una de las siguiente contribuciones al flujo total de materia en el medio poroso (Krishna & Wesselingh, 1997):

- ♣ transporte convectivo,
- ♣ difusión superficial,
- ♣ difusión molecular, y
- ♣ difusión Knudsen.

Bajo la acción de gradientes de presión en la fase fluida puede tener lugar un transporte convectivo de materia. En un sentido general, en presencia de una mezcla reactiva multicomponente el gradiente de presión en los poros es necesario para generar flujos consistentes con los requisitos estequiométricos de las reacciones.

Sin embargo, es ampliamente aceptado en la bibliografía que el aporte del transporte convectivo de materia al flujo total, en pastillas de catalizador, puede ignorarse pues su efecto resulta compensado

en gran parte por la difusión Knudsen (Krishna & Wesselingh, 1997; Jackson, 1977). Por otra parte, en los ensayos cinéticos realizados, el 1-buteno se encuentra presente en proporciones menores que el 3 % (ver Tablas VI.1 y VI.2). En el caso límite de soluciones diluidas el aporte del término convectivo resulta, en cualquier situación, irrelevante a los fines de computar el flujo total (Jackson, 1977).

La difusión superficial consiste en el movimiento de las especies adsorbidas por migración de un sitio activo a otro sobre la superficie catalítica. Este mecanismo procede en paralelo con la difusión molecular y la del tipo Knudsen.

Un factor esencial en la evaluación de la relevancia del aporte superficial al flujo total de materia es el radio de poro. El flujo superficial es inversamente proporcional al radio de poro (Keil, 1999), motivo por el cual este mecanismo de transporte es dominante en estructuras microporosas (Krishna & Wesselingh, 1997). Una matriz microestructural está formada por poros de radios menores que 1 nm (Anderson & Pratt, 1985) mientras que el catalizador empleado en esta Tesis presenta un radio medio de poro de 36.68 nm (ver Tabla V.1). En consecuencia, las características de nuestro catalizador macroporoso desfavorecen la importancia relativa del flujo superficial respecto del flujo en la fase fluida.

Otro aspecto a tener en cuenta es que el flujo superficial adquiere importancia en el caso de compuestos fuertemente adsorbidos (Krishna & Wesselingh, 1997) situación correspondiente a la adsorción de hidrocarburos insaturados sobre Pd. No obstante, debe tenerse presente que si bien la adsorción del 1-buteno resulta selectiva sobre la fase activa, es razonable suponer que la adsorción sobre el soporte es menos específica. Entonces, es probable que el N₂, presente mayoritariamente en la mezcla gaseosa, resulte apreciablemente adsorbido sobre la Al₂O₃ obstruyendo la difusión superficial del 1-buteno sobre el soporte. En otras palabras, el 1-buteno sólo dispondrá de manera dominante del área metálica para su recorrido sobre las paredes de los poros. En este punto cabe destacar que el área de la superficie expuesta de Pd del catalizador empleado en nuestros ensayos cinéticos es **100 veces** menor que la superficie BET de poros (ver Tabla V.1). Se concluye, que el efecto de la fuerte adsorción del 1-buteno sobre el transporte superficial resultará significativamente moderado por el bajo valor de área metálica superficial del catalizador empleado en esta Tesis.

Respecto de la incidencia de las condiciones operativas sobre la difusión superficial se destaca que este mecanismo es un fenómeno activado (Jackson, 1977) y, por lo tanto, la probabilidad de que una molécula de adsorbato “ salte ” de un sitio a otro aumentará con la temperatura. Los niveles de temperatura de las experiencias cinéticas realizadas en este trabajo — -8 – 30 °C — no contribuyen a promover el flujo superficial.

Con base en las características del catalizador empleado y las condiciones operativas del sistema experimental, se juzga razonable suponer que la contribución del flujo superficial de materia es despreciable frente al flujo de materia en la fase gaseosa.

Resta analizar la importancia relativa de los mecanismos de difusión molecular y Knudsen. Para ello resulta ilustrativo comparar los valores de los respectivos coeficientes de difusión. A -8 °C y presión atmosférica, el coeficiente de difusión binario de 1-buteno en N₂, evaluado mediante el procedimiento de Fuller *et al.* recomendado por Reid *et al.* (1987), es $9.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. El coeficiente de difusión Knudsen del 1-buteno, a la misma temperatura, es $7.6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. Es evidente que ambos mecanismos presentan

contribuciones similares al flujo total de materia en el interior del medio poroso.

En ausencia de gradientes de presión y difusión superficial, la ecuación constitutiva del flujo difusivo de materia de un componente genérico “j” en el interior de una pastilla de catalizador isotérmica puede escribirse de la siguiente manera (Jackson, 1977):

$$\frac{N_j}{D\kappa_j^{ef}} + \sum_{s \neq j} \frac{y_s N_j - y_j N_s}{D_{js}^{ef}} = -C_T \nabla y_j; \quad (\text{VII.20})$$

en la cual N representa el flujo molar de materia, $D\kappa^{ef}$ es el coeficiente de difusión Knudsen efectivo, D_{js}^{ef} el coeficiente de difusión molecular efectivo binario entre las especie “j” y “s”, y C_T es la concentración molar total de la fase gaseosa.

Una simplificación sustancial puede realizarse sobre la ecuación de flujo (VII.20) teniendo en cuenta la composición de la mezcla gaseosa reactiva empleada en los ensayos cinéticos realizados.

En las condiciones operativas ensayadas el contenido de hidrocarburos es inferior al 3 %. En consecuencia, los términos asociados a la fracción molar de un hidrocarburo en las Ecs. (VII.20) pueden despreciarse. De acuerdo a esta simplificación, las ecuaciones de flujo resultan:

$$N_j = -C_T D_j^{ef} \nabla y_j, \quad (\text{VII.21})$$

En el caso de un hidrocarburo, el coeficiente de difusión efectivo de la Ec. (VII.21), para y_{H_2} e y_{N_2} fijos en los valores correspondientes a la superficie del catalizador, es

$$D_{HC}^{ef} = \frac{1}{\frac{1}{D\kappa_{HC}^{ef}} + \left[\frac{y_{N_2}}{D_{HC-N_2}^{ef}} + \frac{y_{H_2}}{D_{HC-H_2}^{ef}} \right]} = \frac{\frac{\epsilon_P}{\tau}}{\frac{1}{D\kappa_j} + \left[\frac{y_{N_2}}{D_{HC-N_2}} + \frac{y_{H_2}}{D_{HC-H_2}} \right]}, \quad (\text{VII.22})$$

y para el H_2 se obtiene

$$D_{H_2}^{ef} = \frac{1}{\frac{1}{D\kappa_{H_2}^{ef}} + \frac{1}{D_{H_2-N_2}^{ef}}} = \frac{\frac{\epsilon_P}{\tau}}{\frac{1}{D\kappa_{H_2}} + \frac{1}{D_{H_2-N_2}}}. \quad (\text{VII.23})$$

En las Ecs. (VII.22) y (VII.23) ϵ_P y τ son la porosidad y la tortuosidad del medio poroso, respectivamente.

Los coeficientes de difusión moleculares binarios involucrados en las Ecs. (VII.22) y (VII.23), correspondientes a los hidrocarburos y al H_2 , fueron calculados mediante los modelo de Fuller *et al.* y Wilke & Lee respectivamente; recomendados por Reid *et al.* (1987). Para el cálculo de los coeficientes de difusión Knudsen se empleó el valor de radio medio de poro de **36.68 nm** previamente estimado. La porosidad de la pastilla de catalizador es igual a **0.397** (ver Tabla V.1).

El factor de tortuosidad, τ , es el único parámetro que surge del modelo de transporte interno de materia, que debe evaluarse mediante evidencias experimentales. Por ello fue incluido como un parámetro adicional a estimarse mediante el análisis de regresión de los datos experimentales.

VII.2.3 RESOLUCIÓN DE LOS BALANCES DE MATERIA EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA DE CATALIZADOR.

Teniendo en cuenta las expresiones derivadas para calcular el flujo difusivo de materia, Ecs. (VII.21), el balance de materia de un componente genérico “ j ”, planteado en la partícula equivalente con flujo unidimensional de la Figura VII.4, puede escribirse según

$$D_j^{ef} C_T \frac{d^2 y_j}{dz^2} = -\rho_{cat} r_j ; \quad (VII.24)$$

en la cual D_j^{ef} está definido en las Ec. (VII.22) y (VII.23) para los hidrocarburos y el H_2 , respectivamente, r_j es la velocidad de producción neta de “ j ” por unidad de masa de capa activa, y z es la coordenada axial.

Los cálculos fueron realizados suponiendo comportamiento isotérmico de la partícula, situación que se verifica sin incertidumbre como consecuencia de la baja concentración empleada de 1-buteno.

El dominio de integración de las Ecs. (VII.24) se extiende a través de la capa activa y en consecuencia sus condiciones de contorno resultan

$$y_j \Big|_{z=\delta} = y_j^{seno}, \quad (VII.25a)$$

$$\frac{dy_j}{dz} \Big|_{z=0} = -\frac{y_j^{seno} - y_j \Big|_{z=0}}{t}; \quad (VII.25b)$$

siendo y_j^{seno} el valor de la fracción molar de “ j ” en el seno de la fase fluida, y t el espesor de la fracción inerte de la partícula equivalente (ver Figura VII.4).

Las condiciones de contorno (VII.25) implican la ausencia de limitaciones difusionales en la película gaseosa que rodea la partícula catalítica. La magnitud de los gradientes externos de concentración fue evaluada *a posteriori* de la regresión de los datos experimentales de acuerdo al siguiente procedimiento.

Mediante la formulación del balance de materia en la película gaseosa para el 1-buteno, por ejemplo, se obtiene

$$\frac{\Delta C_{1BE}}{C_{1BE}^{seno}} = \frac{V_S \rho_{cat} (-r_{1BE}^{obs})}{S_X \kappa_{1BE}}, \quad (VII.26)$$

en la cual: ΔC_{1BE} es la diferencia de concentración del 1-buteno entre el seno de la fase fluida, C_{1BE}^{seno} , y la superficie de catalizador, $(-r_{1BE}^{obs})$ es la velocidad observada de producción de 1-buteno por unidad de masa de capa activa, κ_{1BE} es el coeficiente de transporte de materia — calculado mediante la correlación de [Dhingra et al.](#) (1984) —, V_S y S_X son magnitudes geométricas las partículas de catalizador definidas en VII.2.1.

Una vez disponibles los valores de los parámetros cinéticos, estimados bajo la suposición de ausencia de limitaciones difusionales externas, se calculó $(-r_{1BE}^{obs})$ para cada condición operativa y, finalmente, se evaluó el primer miembro de la Ec. (VII.26). Mediante este análisis se concluyó que la incidencia de las restricciones externas al transporte de materia sobre la velocidad de reacción observada es despreciable.

Resolviendo las ecuaciones de conservación (VII.24) se obtiene el perfil interno de concentración de las sustancias. La velocidad de reacción observada por unidad de masa de capa activa se computa a partir de la integración de los perfiles en la pastilla unidimensional equivalente según

$$r_j^{obs} = \frac{\int_0^{\delta} r_j dz}{\delta} . \quad (VII.27)$$

siendo δ el espesor de capa activa de la partícula equivalente, Ec. (VII.18).

Las ecuaciones de balance de materia (VII.24) resultan en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden no lineales y acopladas por los términos de reacción química. Sólo es necesario resolver los balances diferenciales de **tres** componentes, e.g. los n-butenos, pues la concentración de n-butano e H_2 puede calcularse mediante relaciones estequiométricas.

La resolución de las Ecs. (VII.24) se realizó mediante el Método de Colocaciones Ortogonales (Villadsen & Michelsen, 1978). El sistema de ecuaciones algebraicas no lineales obtenido a partir de la aplicación de dicho método al sistema de ecuaciones diferenciales, fue resuelto empleando el esquema iterativo de Newton (Press et al., 1992). La integración de los perfiles internos de concentración, Ecs. (VII.27), se efectuó aplicando un Método de Cuadratura (Villadsen & Michelsen, 1978).

VII.3 BALANCES DE MATERIA EN EL REACTOR EXPERIMENTAL.

En la primera y segunda Sección de este Capítulo se ha definido el modelo cinético y se han planteado los balances de materia en el interior de la pastilla de catalizador. A los fines de completar el modelo empleado en la regresión de los datos experimentales resta detallar la incorporación de dichos resultados en los balances de materia del reactor experimental.

Suponiendo válida la hipótesis de Flujo Pistón, el balance diferencial de materia correspondiente a un componente genérico “ j ” en el reactor experimental, isotérmico e isobárico, puede escribirse de la siguiente manera:

$$C_T \frac{dy_j^{seno}}{d\Gamma} = f_V r_j^{obs}(\theta) , \quad (VII.28)$$

en la cual Γ es el tiempo espacial, θ es el vector de parámetros a optimizar — viz. parámetros cinéticos y factor de tortuosidad —, f_V es la fracción másica de capa activa en la pastilla de catalizador original y r_j^{obs}

son las velocidades de reacción observadas del componente “j” por unidad de masa de capa activa. Las condiciones de contorno de las Ecs. (VII.28) son $y_j^{\text{seno}}|_{\Gamma=0} = y_j^{(e)}$.

Las ecuaciones de balance (VII.28) fueron planteados para los n-butenos. El contenido de H₂ y n-butano a la salida del reactor fue calculado mediante relaciones estequiométricas.

Para un valor de prueba del conjunto de parámetros θ , la integración de las Ecs. (VII.28) da como resultado la composición del seno de la fase gaseosa predicha por el modelo. Los valores estimados de la composición serán comparados con las respuestas experimentales a los fines de definir un nuevos valores para los elementos del vector θ , siguiendo el procedimiento de regresión que se describirá en el próximo Capítulo.

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden no lineales (VII.28) fue resuelto mediante el programa DDASAC desarrollado por [Stewart et al.](#) (1992).

CONCLUSIONES.

Se propusieron dos modelos cinéticos alternativos para representar la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno sobre Pd.

Ambos modelos fueron elaborados con base en sendos mecanismos catalíticos. Las hipótesis adoptadas respecto de los estados adsorbidos, intermediarios y reacciones elementales fueron sustentadas en una revisión de la literatura y juzgadas razonables en virtud de las características cinéticas evidenciadas en los datos experimentales obtenidos.

En ambos mecanismos, las reacciones de hidrogenación e hidro-isomerización de los n-butenos fueron explicadas a partir de la formación de radicales butílicos semi-hidrogenados. Otra característica común a los dos mecanismos es la adsorción no competitiva entre los hidrocarburos y el H₂.

La mayor incertidumbre, respecto del mecanismo catalítico, residió en especificar el estado adsorbido del H₂ y los radicales originados de acuerdo a su adsorción.

Por tal motivo, se propusieron dos mecanismos correspondientes a la adsorción asociativa y disociativa de H₂. Una tarea posterior de discriminación entre ambos modelos será necesaria a los fines de concluir cuál de las formas de adsorción es la que participa de manera preponderante durante la hidrogenación e hidro-isomerización de los n-butenos.

Mediante un conjunto de hipótesis complementarias, se derivaron las expresiones cinéticas correspondientes a las seis reacciones globales del sistema.

Las expresiones cinéticas correspondientes al mecanismo que adopta la adsorción asociativa de H₂ presentan una única funcionalidad con la concentración de H₂. En el caso de la formulación derivada de la hipótesis de adsorción disociativa de H₂ resulta que la fuerza impulsora de las reacciones de

hidrogenación responde a un primer orden respecto del H_2 , mientras que la de las reacciones de hidro-isomerización son proporcionales a la raíz cuadrada de la concentración de H_2 .

Disponiendo de las expresiones cinéticas intrínsecas se procedió a plantear los balances de materia en el interior de la pastilla catalítica.

A tal fin, se adoptó en primer lugar un modelo para representar las partículas obtenidas de la molienda de la pastilla de catalizador original. En segundo lugar, se definieron las dimensiones de una tableta equivalente con flujo unidimensional.

Con el objetivo de definir el modelo de transporte de materia en la pastilla, se tuvieron en cuenta las siguientes características del catalizador y del sistema experimental: catalizador macroporoso con baja relación de área metálica a área de poros, presión atmosférica, temperatura ambiente o subambiente y mezcla reactiva diluida en N_2 .

En base a estas características se ignoraron los mecanismos de transporte superficial y convectivo y se adoptó un modelo de transporte de materia del tipo de la Ley de Fick, cuyo coeficiente de difusión efectivo incorpora las contribuciones al flujo correspondientes a los mecanismos de difusión ordinaria y Knudsen.

Las ecuaciones de conservación fueron planteados en el interior de la pastilla equivalente resultando un sistema de ecuaciones diferenciales unidimensionales no lineales que se resolvieron numéricamente mediante el método de Colocaciones Ortogonales.

Finalmente, se plantearon los balances de materia en el reactor experimental isotérmico e isobárico empleando el modelo de Flujo Pistón.

Las expresiones cinéticas intrínsecas y las ecuaciones de conservación en el interior de la pastilla y en el reactor experimental forman el modelo que se empleará en la regresión de los datos experimentales. Del modelo basado en la hipótesis de adsorción asociativa de H_2 surgen **9** parámetros cinéticos independientes que será necesario evaluar: **5** coeficientes cinéticos (k_1, k_2, k_4, k_5, k_6) y **4** constantes de adsorción ($K_{1BE}^{ad}, K_{CBE}^{ad}, K_{1BE}^{ad}, K_{H_2}^{ad}$). El modelo que postula la adsorción disociativa de H_2 requerirá de la evaluación de **10** parámetros cinéticos independientes: **5** coeficientes cinéticos ($k_1^I, k_2, k_4, k_5, k_6$), las **4** constantes de adsorción previamente mencionadas, y el parámetro α asociado a un término de inhibición del H_2 . En ambos casos, deberá optimizarse un parámetro adicional que es el factor de tortuosidad del medio poroso, el cual surge del modelo de transporte de materia en el interior del catalizador.

APÉNDICE DEL CAPÍTULO VII.

En el presente Apéndice se desarrollará detalladamente el procedimiento empleado para derivar las expresiones cinéticas correspondientes a las reacciones globales del esquema bajo estudio, **Figura VII.1** que se re-escribe a continuación como **Figura A.1**.

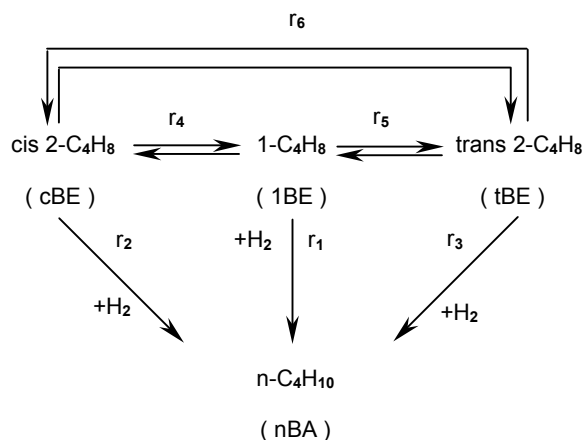


Figura A.1. Esquema global de reacciones.

En particular, se tomará como ejemplo el modelo que postula la adsorción disociativa del H_2 . La metodología para derivar las ecuaciones de velocidad de reacción correspondientes al mecanismo basado en la hipótesis de adsorción asociativa de H_2 es completamente análoga.

Con el objetivo de facilitar el seguimiento del procedimiento empleado para derivar las expresiones cinéticas, en la **Tabla A.1** se re-escriben las etapas elementales del mecanismo propuesto a partir de la adsorción disociativa de hidrógeno. En la misma **Tabla A.1** se han formulado las expresiones de velocidad de reacción de cada etapa elemental no equilibrada siguiendo el tipo de expresiones empleado por Boudart & Djéga-Mariadassou (1984)

En dichas expresiones $[\diamond]_{\text{T}}$ y $[\bullet]_{\text{T}}$ representan la concentración total de sitios activos disponibles para la adsorción del H_2 y de los hidrocarburos, respectivamente; la concentración de especies superficiales o sitios activos libres se expresa entre corchetes, e.g. $[1\text{BE}\bullet]$ concentración de 1-buteno adsorbido; y k_{ed} y k_{ei} son los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa, respectivamente, de la e -ésima etapa elemental. Asumiendo que la concentración de las especies superficiales se expresan en moles por unidad de masa de capa activa, y considerando que las velocidades de las etapas elementales, v_e , se expresarán en moles por unidad de masa de capa activa y tiempo, los coeficientes cinéticos k poseen unidades de frecuencia.

Tabla A.1. Mecanismo de reacción del modelo “H•” y expresiones cinéticas de las etapas elementales.

ETAPA ELEMENTAL	VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LAS ETAPAS ELEMENTALES NO EQUILIBRADAS
(1) $H_2 + 2H\bullet \xrightarrow{k_1} 2(H\bullet)$	
(2) $1BE + H\bullet \xrightarrow{k_2} 1BE\bullet$	
(3) $cBE + H\bullet \xrightarrow{k_3} cBE\bullet$	
(4) $tBE + H\bullet \xrightarrow{k_4} tBE\bullet$	
(5) $1BE\bullet + H\bullet \xrightarrow{k_5} C_4^I H_9\bullet + H\bullet$	$v_5 = \frac{1}{[H\bullet] + [C_4^I H_9\bullet]} (k_{5d} [1BE\bullet] [H\bullet] - k_{5i} [C_4^I H_9\bullet] [H\bullet])$
(6) $1BE\bullet + H\bullet \xrightarrow{k_6} C_4^{II} H_9\bullet + H\bullet$	$v_6 = \frac{1}{[H\bullet] + [C_4^{II} H_9\bullet]} (k_{6d} [1BE\bullet] [H\bullet] - k_{6i} [C_4^{II} H_9\bullet] [H\bullet])$
(7) $cBE\bullet + H\bullet \xrightarrow{k_7} C_4^{II} H_9\bullet + H\bullet$	$v_7 = \frac{1}{[H\bullet] + [C_4^{II} H_9\bullet]} (k_{7d} [cBE\bullet] [H\bullet] - k_{7i} [C_4^{II} H_9\bullet] [H\bullet])$
(8) $tBE\bullet + H\bullet \xrightarrow{k_8} C_4^{II} H_9\bullet + H\bullet$	$v_8 = \frac{1}{[H\bullet] + [C_4^{II} H_9\bullet]} (k_{8d} [tBE\bullet] [H\bullet] - k_{8i} [C_4^{II} H_9\bullet] [H\bullet])$
(9) $C_4^I H_9\bullet + H\bullet \longrightarrow nBA + H\bullet + H\bullet$	$v_9 = \frac{1}{[H\bullet] + [C_4^I H_9\bullet]} (k_9 [C_4^I H_9\bullet] [H\bullet])$
(10) $C_4^{II} H_9\bullet + H\bullet \longrightarrow nBA + H\bullet + H\bullet$	$v_{10} = \frac{1}{[H\bullet] + [C_4^{II} H_9\bullet]} (k_{10} [C_4^{II} H_9\bullet] [H\bullet])$

De acuerdo a la hipótesis de estado cuasi-estacionario (Boudart & Djéga-Mariadassou, 1984) la velocidad de reacción neta de los radicales $C_4^I H_9$ y $C_4^{II} H_9$ debe ser nula. En consecuencia,

$$v_5 = v_9 \quad (\text{A.1})$$

y

$$v_{10} = v_6 + v_7 + v_8. \quad (\text{A.2})$$

Haciendo uso de las expresiones de velocidad de reacción de las etapas elementales formuladas en la **Tabla A1**, las Ecs. (A.1) y (A.2) pueden resolverse para los radicales $C_4^I H_9$ y $C_4^{II} H_9$ respectivamente resultando:

$$[C_4^I H_9] = \frac{k_{5d} [1BE\bullet] [H\bullet]}{k_{5i} [H\bullet] + k_9 [H\bullet]} \quad (\text{A.3})$$

y

$$[C_4H_9] = \frac{k_{6d} [1BE\bullet] [H\clubsuit] + k_{7d} [cBE\bullet] [H\clubsuit] + k_{8d} [tBE\bullet] [H\clubsuit]}{k_{6i} [\clubsuit] + k_{7i} [\clubsuit] + k_{8i} [\clubsuit] + k_{10} [H\clubsuit]} \quad (A.4)$$

Considerando que la adsorción de los n-butenos y del H_2 son etapas elementales equilibradas surge que

$$[H\clubsuit] = [\clubsuit] \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \quad (A.5)$$

y

$$[nBE\bullet] = [\bullet] K_{nBE}^{ad} y_{nBE} \quad (A.6)$$

siendo la Ec. (A.6) aplicable a cada uno de los n-butenos en particular.

Los balances de sitios activos del tipo “ \clubsuit ”, disponibles para la adsorción de H_2 , y sitios tipo “ \bullet ”, sobre los cuales se adsorben los n-butenos, puede escribirse como:

$$[\clubsuit]_T = [\clubsuit] + [H\clubsuit] \quad (A.7)$$

y

$$[\bullet]_T = [\bullet] + [1BE\bullet] + [cBE\bullet] + [tBE\bullet] \quad (A.8)$$

En el balance (A.8) se supuso que la concentración adsorbida de n-butano y de los radicales C_4H_9 y C_4H_9 resulta despreciable frente a los términos de adsorción correspondientes a los n-butenos.

Reemplazando las identidades (A.5) y (A.6) en los balances (A.7) y (A.8) respectivamente, la concentración de sitios vacantes de cada tipo resulta:

$$[\clubsuit] = \frac{[\clubsuit]_T}{1 + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}} \quad (A.9)$$

y

$$[\bullet] = \frac{[\bullet]_T}{1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE}} \quad (A.10)$$

Mediante las Ecs. (A.9) y (A.10) las Ecs. (A.5) y (A.6) pueden ser escritas en los siguientes términos:

$$[H\clubsuit] = \frac{[\clubsuit]_T \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}} \quad (A.11)$$

y

$$[nBE\bullet] = \frac{[\bullet]_T K_{nBE}^{ad} y_{nBE}}{1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE}} \quad (A.12)$$

Reemplazando las Ecs. (A.9) – (A.12) en las identidades obtenidas para los radicales butílicos,

Ecs. (A.3) y (A.4), las concentraciones $[C_4^I H_9]$ y $[C_4^{II} H_9]$ pueden expresarse en función de las fracciones molares en la fase gaseosa según:

$$[C_4^I H_9] = \frac{[\bullet]_T \left(\frac{k_{5d}}{k_{5i}} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} \right) \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}{\left(1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE} \right) \left(1 + \frac{k_9}{k_{5i}} \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \right)} \quad (A.13)$$

y

$$[C_4^{II} H_9] = \frac{[\bullet]_T \left(\frac{k_{6d} K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + k_{7d} K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + k_{8d} K_{tBE}^{ad} y_{tBE} \right) \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}{\left(1 + K_{1BE}^{ad} y_{1BE} + K_{cBE}^{ad} y_{cBE} + K_{tBE}^{ad} y_{tBE} \right) \left(1 + \frac{k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \right)} \quad (A.14)$$

La velocidad de producción neta de 1-buteno por unidad de masa de capa activa puede escribirse como

$$r_{1BE} = -v_2 = -v_5 - v_6, \quad (A.15)$$

en la cual se aplicó la hipótesis de estado cuasi-estacionario a la producción del 1-buteno adsorbido para obtener la segunda igualdad.

Dado que la etapa elemental (2) es una etapa equilibrada, la velocidad de producción neta de 1-buteno se expresará mediante la velocidad de reacción de las etapas elementales no equilibradas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} r_{1BE} &= -v_5 - v_6 \\ &= -\frac{1}{[\bullet]_T + [\diamond]_T} \left\{ \left(k_{5d} [1BE\bullet] [H\diamond] - k_{5i} [C_4^I H_9 \bullet] [\diamond] \right) + \left(k_{6d} [1BE\bullet] [H\diamond] - k_{6i} [C_4^{II} H_9 \bullet] [\diamond] \right) \right\} \end{aligned} \quad (A.16)$$

Reemplazando en la Ec. (A.16), las expresiones obtenidas para $[\diamond]$, $[H\diamond]$, $[1BE\bullet]$, $[C_4^I H_9 \bullet]$ y $[C_4^{II} H_9 \bullet]$, Ecs. (A.9) y (A.11) – (A.14), la r_{1BE} resulta formulada en función de la composición en la fase gaseosa,

$$\begin{aligned} -r_{1BE} &= \left(\ominus \frac{k_{5d} k_9}{k_{5i}} K_{1BE}^{ad} K_{H_2}^{ad} \right) \frac{y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\alpha}} + \\ &\quad \left(\ominus \frac{k_{6d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{ad} K_{H_2}^{ad} \right) \frac{y_{1BE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\beta}} + \\ &\quad \left(\ominus \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{ad} \sqrt{K_{H_2}^{ad}} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_4^{eq}} \right)}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\beta}} + \\ &\quad \left(\ominus \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{ad} \sqrt{K_{H_2}^{ad}} \right) \frac{\sqrt{y_{H_2}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{tBE}}{K_5^{eq}} \right)}{DEN_{HC} DEN_{H_2} DEN_{H_2}^{\beta}}; \end{aligned} \quad (A.17)$$

en la cual:

$$\Theta = \frac{[\bullet]_T [\diamond]_T}{[\bullet]_T + [\diamond]_T}, \quad (\text{A.18})$$

$$K_4^{\text{eq}} = \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} k_{7d}} \frac{K_{1BE}^{\text{ad}}}{K_{cBE}^{\text{eq}}}, \quad (\text{A.19})$$

$$K_5^{\text{eq}} = \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} k_{8d}} \frac{K_{1BE}^{\text{ad}}}{K_{tBE}^{\text{eq}}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\text{DEN}_{\text{HC}} = 1 + K_{1BE}^{\text{ad}} y_{1BE} + K_{cBE}^{\text{ad}} y_{cBE} + K_{tBE}^{\text{ad}} y_{tBE}, \quad (\text{A.21})$$

$$\text{DEN}_{\text{H}_2} = 1 + \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\alpha = \frac{k_{5d}}{k_{5i}}, \quad (\text{A.23})$$

$$\text{DEN}_{\text{H}_2}^\alpha = 1 + \alpha \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} y_{\text{H}_2}}, \quad (\text{A.24})$$

$$\beta = \frac{k_{10} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \quad (\text{A.25})$$

y

$$\text{DEN}_{\text{H}_2}^\beta = 1 + \beta \sqrt{y_{\text{H}_2}}. \quad (\text{A.26})$$

Siguiendo un procedimiento formalmente idéntico para la velocidad de producción de cis 2-buteno,

$$r_{cBE} = -v_7, \quad (\text{A.27})$$

y para la velocidad de formación de trans 2-buteno,

$$r_{tBE} = -v_8, \quad (\text{A.28})$$

se obtiene:

$$\begin{aligned} r_{cBE} = & - \left(\Theta \frac{k_{7d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{cBE}^{\text{ad}} K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} \right) \frac{y_{cBE} y_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^\beta} + \\ & \left(\Theta \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{1BE}^{\text{ad}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}} \right) \frac{\sqrt{y_{\text{H}_2}} \left(y_{1BE} - \frac{y_{cBE}}{K_4^{\text{eq}}} \right)}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^\beta} - \\ & \left(\Theta \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{cBE}^{\text{ad}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}} \right) \frac{\sqrt{y_{\text{H}_2}} \left(y_{cBE} - \frac{y_{tBE}}{K_6^{\text{eq}}} \right)}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^\beta} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

y

$$\begin{aligned}
r_{\text{IBE}} = & - \left(\Theta \frac{k_{8d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{\text{IBE}}^{\text{ad}} K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} \right) \frac{y_{\text{cBE}} y_{\text{H}_2}}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\beta}} + \\
& \left(\Theta \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{\text{IBE}}^{\text{ad}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}} \right) \frac{\sqrt{y_{\text{H}_2}} \left(y_{\text{IBE}} - \frac{y_{\text{IBE}}}{K_5^{\text{eq}}} \right)}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\beta}} + \\
& \left(\Theta \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{\text{cBE}}^{\text{ad}} \sqrt{K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}} \right) \frac{\sqrt{y_{\text{H}_2}} \left(y_{\text{cBE}} - \frac{y_{\text{IBE}}}{K_6^{\text{eq}}} \right)}{\text{DEN}_{\text{HC}} \text{DEN}_{\text{H}_2} \text{DEN}_{\text{H}_2}^{\beta}};
\end{aligned} \tag{A.30}$$

en las cuales:

$$K_6^{\text{eq}} = \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{7i} k_{8d}} \frac{K_{\text{cBE}}^{\text{ad}}}{K_{\text{IBE}}^{\text{eq}}}. \tag{A.31}$$

Comparando las ecuaciones de formación neta de los n-butenos, Ecs. (A.17), (A.29) y (A.30), se observa que las mismas presentan un conjunto de términos comunes.

Por ejemplo, el tercer término de las Ecs. (A.29) y (A.30) resulta idénticos y de signo opuesto, siendo la fuerza impulsora la correspondiente a la isomerización cis-trans. Por tal motivo, el término en cuestión fue asignado a la reacción global de isomerización cis-trans de la Figura A1, r_6 . De manera análoga, el segundo y tercer término de la Ec. (A.17) fueron asignados a las reacciones globales de hidro-isomerización de 1-buteno a cis y trans 2-buteno, r_4 y r_5 respectivamente.

Una vez asignados los términos de las reacciones de isomerización entre los n-butenos, inmediatamente quedan identificados los términos correspondientes a las reacciones de hidrogenación de los n-butenos. Así, el primer y segundo término de la Ec. (A.17) corresponden a la hidrogenación de 1-buteno a través de los radicales 1-butilico y 2-butilico respectivamente. Finalmente, los primeros términos de las Ecs. (A.29) y (A.30) corresponden a la hidrogenación del cis 2-buteno, r_2 , y del trans 2-buteno, r_3 , respectivamente.

En la Tabla A2 se han expresado los parámetros cinéticos globales de las reacciones de la Figura A1 en función de los coeficientes cinéticos de las etapas elementales. A través de estas funcionalidades se concluye que entre los parámetros cinéticos de las reacciones globales existen relaciones que permiten expresar algunos de ellos en función de otros parámetros globales.

El coeficiente cinético de la reacción de hidrogenación de trans 2-buteno puede escribirse como:

$$k_3 = \frac{k_2 k_5}{k_4 K_6^{\text{eq}}} \frac{K_{\text{cBE}}^{\text{ad}} / K_{\text{IBE}}^{\text{ad}}}{K_6^{\text{eq}}}, \tag{A.32}$$

el coeficiente cinético correspondiente a la hidrogenación de 1-buteno *via* el radical 2-butilico puede expresarse según

$$k_1^{\text{II}} = \frac{k_2 k_5}{k_6}, \tag{A.33}$$

y para el parámetro β se obtiene:

$$\beta = \frac{k_2 K_{cBE}^{ad}}{k_6 K_{cBE}^{ad} \left(1 + \frac{k_4}{k_5} \right) + \frac{k_4 K_{1BE}^{ad}}{K_4^{eq}}} . \quad (A.34)$$

Tabla A2. Relación entre los parámetros cinéticos de las reacciones globales y los de las etapas elementales.

Hidrogenación de 1-buteno <i>via</i> el radical 1-butílico	$k_1^I = \Theta \frac{k_{5d} k_9}{k_{5i}} K_{H2}^{ad}$
Hidrogenación de 1-buteno <i>via</i> el radical 2-butílico	$k_1^{II} = \Theta \frac{k_{6d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{H2}^{ad}$
Hidrogenación de cis 2-buteno	$k_2 = \Theta \frac{k_{7d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{H2}^{ad}$
Hidrogenación de trans 2-buteno	$k_3 = \Theta \frac{k_{8d} k_{10}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} K_{H2}^{ad}$
Hidro-isomerización de 1-buteno a cis 2-buteno	$k_4 = \Theta \frac{k_{6d} k_{7i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H2}^{ad}}$
Hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno	$k_5 = \Theta \frac{k_{6d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H2}^{ad}}$
Hidro-isomerización de cis 2-buteno a trans 2-buteno	$k_6 = \Theta \frac{k_{7d} k_{8i}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}} \sqrt{K_{H2}^{ad}}$
Parámetro α	$\alpha = \frac{k_{5d}}{k_{5i}}$
Parámetro β	$\beta = \frac{k_{10} \sqrt{K_{H2}^{ad}}}{k_{6i} + k_{7i} + k_{8i}}$

**ANÁLISIS DE REGRESIÓN
DE LOS DATOS EXPERIMENTALES**

" The important message to deliver is that fitting of parameters is not the end-all of parameter estimation. To be genuinely useful, a fitting procedure should provide (i) parameters, (ii) error estimates on the parameters, and (iii) a statistical measure of goodness-of-fit. When the third item suggests that the model is an unlikely match to the data, the items (i) and (ii) are probably worthless. Unfortunately, many practitioners of parameter estimation never proceed beyond item (i). They deem a fit acceptable if a graph of data and model " looks good ". This approach is known as *chi-by-eye*. Luckily, its practitioners get what they deserve ! ". [Press et al.](#) (1992).

(Agradezco la cita a G.F.B.)

Sección **1. REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN DE
RESULTADOS.**

El objetivo del presente Capítulo es informar y discutir los resultados del análisis de regresión de los datos experimentales.

En primer lugar se definirá y justificará el método de regresión empleado para el análisis estadístico de los datos experimentales y cálculo de los valores óptimos de los parámetros cinéticos.

En el Capítulo VII se desarrollaron dos modelos cinéticos diferenciados entre sí por la hipótesis postulada para representar la adsorción de H_2 : asociativa o disociativa. Por tal motivo, se llevará a cabo un análisis estadístico de discriminación de modelos a los fines de seleccionar la mejor alternativa.

La base experimental sobre la cual se realizará el trabajo de discriminación consiste en las observaciones realizadas a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ variando el tiempo espacial y la composición de la alimentación al reactor. Los datos obtenidos en los ensayos realizados entre $0 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ serán posteriormente incorporados al análisis de discriminación con la finalidad de extender a todo el intervalo de temperatura estudiado las conclusiones basadas en las mediciones efectuadas a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La discriminación entre los modelos rivales se llevó a cabo mediante la comparación de los siguientes criterios: estimaciones óptimas de los parámetros cinéticos, errores de estimación de los datos experimentales y distribución de residuos.

Se adelanta que mediante los criterios expuestos fue posible seleccionar el modelo que postula la adsorción disociativa de H_2 . Las estimaciones de los datos experimentales predichas por el modelo elegido y los valores modales de sus parámetros cinéticos presentaron una satisfactoria precisión en todo el intervalo de temperatura, composición y tiempo de contacto.

La incorporación de los balances de materia en el interior de la pastilla catalítica al modelo empleado en la regresión permitió calcular los perfiles internos de concentración; confirmando una influencia relevante de las limitaciones difusionales internas.

El Capítulo VIII finaliza con una comparación de los resultados propios con valores informados en la bibliografía. No se han reportado en la literatura resultados de un estudio cinético global como el propuesto en esta Tesis. Sin embargo, se ha logrado recabar información aislada que permitió realizar la comparación propuesta.

VIII.1 REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

VIII.1.1 MÉTODO DE REGRESIÓN.

El cálculo de los parámetros óptimos consiste en hallar los valores de los mismos que minimicen alguna medida apropiada de las diferencias entre los valores de las fracciones molares experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo. A esta función de la discrepancia entre los datos experimentales y sus estimaciones se la representará con $S(\theta)$ para indicar su dependencia con los valores del vector de parámetros, θ .

La selección del método de regresión tiene por objetivo definir la función objetivo $S(\theta)$ a minimizar. Esta decisión depende del grado de conocimiento disponible sobre la matriz de covarianza de los datos experimentales y de la eventual falta de la medida de alguna respuesta en la matriz de datos experimentales; siendo las respuestas — variables dependientes cuya composición fue medida— las fracciones molares de 1-buteno, n-butano, cis y trans 2-buteno medidas a la salida del reactor.

En el caso de los ensayos cinéticos reportados en esta Tesis se carece de información sobre la matriz de covarianza y la matriz de datos experimentales es completa. Suponiendo que los errores experimentales asociados a cada respuesta en cada experiencia son interdependientes, el criterio recomendado para llevar a cabo el análisis estadístico ([Froment & Hosten, 1981](#)) consiste en minimizar el determinante de la matriz de residuos Υ cuyos elementos son

$$\Upsilon_{ij} = \sum_n \left\{ \left[y_{i,n}^{\text{seno}} - f_{i,n} \right] \left[y_{j,n}^{\text{seno}} - f_{j,n} \right] \right\}, \quad (\text{VIII.1})$$

en la cual y^{seno} y f representan las fracciones molares experimentales y predichas por el modelo en el seno de la fase gaseosa, los subíndices “ i ” y “ j ” identifican las respuestas y el subíndice “ n ” indica la n-ésima condición experimental.

El análisis de regresión de los datos experimentales, basado en la minimización del determinante $|\Upsilon|$, fue llevado a cabo mediante el programa GREG desarrollado por [Stewart et al.](#) (1992) que emplea específicamente la siguiente función objetivo:

$$S(\theta) = (N+R+1) \ln |\Upsilon|, \quad (\text{VIII.2})$$

siendo N el número total de experiencias y $R = 4$ el número total de respuestas.

VIII.1.2 ANÁLISIS DE DISCRIMINACIÓN DE MODELOS.

Previamente, se desarrollaron dos modelos cinéticos para la interpretación de los datos experimentales de la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno (*cfr.* VII.1). Ambos modelos cinéticos fueron derivados a partir de sendos mecanismos catalíticos diferenciados por la hipótesis adoptada para representar la adsorción de H_2 : asociativa y disociativa. En adelante, los modelos cinéticos basados en las suposiciones de adsorción asociativa y disociativa de H_2 serán identificados con los símbolos “ A ” y “ D ” respectivamente.

A continuación se discutirán los argumentos que condujeron a la selección de uno de los modelos cinéticos propuestos en esta Tesis como la “ mejor ” alternativa.

La base experimental sobre la cual se realizó la discriminación de modelos consistió en el conjunto de ensayos realizados a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ que involucró el estudio de $N = 70$ condiciones experimentales. La composición de la mezcla reactiva a la salida del reactor fue medida para los intervalos de tiempo espacial y composición de alimentación al reactor detallados en la [Tabla VI.1](#).

La selección del “ mejor ” modelo cinético, llevada a cabo sobre la base de un conjunto de datos experimentales ya disponibles, es un proceso de análisis cuya decisión final se fundamentará en los siguientes criterios:

- ♣ valores óptimos de los parámetros cinéticos y sus intervalos de confianza,
- ♣ comparación de medidas de la dispersión entre los datos experimentales y sus estimaciones, y
- ♣ análisis de la distribución de los errores de estimación de los datos experimentales.

VIII.1.2.1 Comparación de las Estimaciones Óptimas de los Parámetros Cinéticos.

En la **Tabla VIII.1** se reportan los valores modales de los parámetros de cada modelo y sus intervalos de confianza, correspondientes a una probabilidad del **95 %** de la distribución normal.

Las ecuaciones de velocidad de reacción fueron expresadas de manera tal que las fuerzas impulsoras afectan al producto del coeficiente cinético de cada reacción global por la constante de adsorción del n-buteno que corresponda (ver **Tablas VII.2 y VII.3**). En la regresión de los datos experimentales obtenidos a **-8 °C** se estimaron como parámetros dichos productos.

En vista de los resultados informados en la **Tabla VIII.1** es necesario adelantar que para ambos modelos no fue posible computar la constante de adsorción individual de cada uno de los 2-butenos. El factor de composición asociado a la constante de adsorción K_{2BE}^{ad} de la **Tabla VIII.1** corresponde a la fracción molar de los 2-butenos tomados en conjunto. Esto ha conducido a que se considere $K_{cBE}^{ad} = K_{IBE}^{ad} = K_{2BE}^{ad}$ en el producto ($k K^{ad}$) de los numeradores de las expresiones cinéticas de r_2 , r_3 y r_6 de las **Tablas VII.2 y VII.3**.

Por otra parte, en el caso del modelo “ D ” los parámetros cinéticos ($k_1^I K_{IBE}^{ad}$) y α no pudieron ser optimizados de manera independiente entre sí. Para una exposición más clara de esta nota se recuerda que la hidrogenación de 1-buteno, a través del radical 1-butilico, fue representada mediante la siguiente expresión cinética (ver **Tabla VII.3**):

$$r_1^I = \frac{k_1^I K_{IBE}^{ad} y_{IBE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{(H\cdot)} \left(1 + \alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \right)}. \quad (VIII.3)$$

Los valores estimados de α fueron suficientemente altos como para que la expresión (**VIII.3**) admitiera ser aproximada mediante

$$r_1^I = \frac{k_1^I K_{IBE}^{ad} y_{IBE} y_{H_2}}{DEN_{HC} DEN_{(H\cdot)} \alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}}}. \quad (VIII.4)$$

Por tal motivo, el valor de ($k_1 K_{IBE}^{ad}$) que se lee en la **Tabla VIII.1** corresponde al cociente $(k_1^I K_{IBE}^{ad})/(\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}})$. Esta agrupación de parámetros disminuye en uno el número de parámetros independientes de la formulación “ D ”, de manera tal que el número de parámetros a optimizar de ambos

modelos resulta el mismo. En adición, la fuerza impulsora correspondiente a la hidrogenación de 1-buteno a través del radical 1-butilico resulta proporcional a $\sqrt{y_{H_2}}$.

Las observaciones adelantadas en los dos párrafos previos serán tratadas en detalle cuando se haya progresado en el análisis de los resultados de la regresión.

Tabla VIII.1. Valores óptimos de los parámetros e intervalos de confianza^[£].

MODELO “ A ”		MODELO “ D ”	
$(k_1 K_{1BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	(2.832 ± 0.381)	$(k_1 K_{1BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(1.040 \pm 0.375) 10^{-1}$
$(k_2 K_{2BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(4.034 \pm 2.617) 10^{-1}$	$(k_2 K_{2BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(1.695 \pm 0.591) 10^{-2}$
$(k_4 K_{1BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	(1.461 ± 0.122)	$(k_4 K_{1BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(3.715 \pm 1.236) 10^{-2}$
$(k_5 K_{1BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	(2.353 ± 0.230)	$(k_5 K_{1BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(5.883 \pm 1.964) 10^{-2}$
$(k_6 K_{2BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(1.467 \pm 7.034) 10^{-1}$	$(k_6 K_{2BE}^{ad}) [mol/(g s)]$	$(2.343 \pm 0.796) 10^{-2}$
K_{1BE}^{ad}	$(4.336 \pm 0.761) 10^3$	K_{1BE}^{ad}	$(5.676 \pm 2.070) 10^2$
K_{2BE}^{ad}	$(8.646 \pm 5.967) 10^2$	K_{2BE}^{ad}	$(4.049 \pm 6.684) 10^1$
$K_{H_2}^{ad}$	$(1.024 \pm 0.166) 10^1$	$K_{H_2}^{ad}$	(2.417 ± 0.570)
VALORES CALCULADOS DE LOS PARÁMETROS DEPENDIENTES			
MODELO “ A ”		MODELO “ D ”	
		$k_1^{II} K_{1BE}^{ad} = \frac{k_2 (k_5 K_{1BE}^{ad})}{k_6} [mol/(g s)]$	$4.256 10^{-2}$
$k_3 K_{2BE}^{ad} = \frac{(k_2 K_{2BE}^{ad}) k_5}{k_4 K_6^{eq}} [mol/(g s)]$	$1.622 10^{-1}$	$k_3 K_{2BE}^{ad} = \frac{(k_2 K_{2BE}^{ad}) k_5}{k_4 K_6^{eq}} [mol/(g s)]$	$6.700 10^{-3}$
		$\beta = \frac{(k_2 K_{2BE}^{ad})}{(k_6 K_{2BE}^{ad}) \left(1 + \frac{k_4}{k_5}\right) + \frac{(k_4 K_{1BE}^{ad})}{K_4^{eq}}}$	$4.11 10^{-1}$

[£] Los coeficientes cinéticos están referidos a la unidad de masa de cáscara activa.

Los parámetros derivados de los mecanismos catalíticos postulados — viz. coeficientes cinéticos y constantes de equilibrio de adsorción — poseen un significado fisicoquímico que los limita a valores

positivos. En consecuencia, la inspección de los valores óptimos de los parámetros es una instancia valiosa de aproximación a la tarea de discriminación (Froment & Hosten, 1981). En adición, los intervalos de confianza de los parámetros deben ser considerados como elementos de juicio en la comparación (Bos *et al.*, 1993).

Puede observarse en la **Tabla VIII.1** que ninguno de los valores de los parámetros estimados para las formulaciones “ D ” y “ A ” resultan negativos en un sentido estadístico. En consecuencia, mediante este criterio no es posible rechazar alguno de los dos modelos propuestos.

Previamente se adelantó que no fue posible calcular las constantes de equilibrio de adsorción individuales de los 2-butenos. En su lugar se calculó una única K_{2BE}^{ad} cuyo término de composición asociado es $(y_{cBE} + y_{iBE})$.

Los intervalos de confianza de K_{2BE}^{ad} resultan comparables al valor modal mismo del parámetro en el caso de ambos modelos (ver **Tabla VIII.1**). Este resultado puede tomarse como un indicio de que K_{2BE}^{ad} es irrelevante para la representación de los datos experimentales. Sin embargo, ensayos de regresión efectuados incluyendo y sin incluir K_{2BE}^{ad} justificaron la decisión de conservar el parámetro en cuestión debido a una ligera, pero apreciable, mejora en la estimación de las fracciones molares experimentales.

Mediante el estudio de las expresiones cinéticas de ambos modelos se deduce que para poner de manifiesto K_{2BE}^{ad} es necesario realizar experiencias con un alto contenido de 2-butenos, de manera tal que $K_{2BE}^{ad} (y_{cBE} + y_{iBE}) > 1 + K_{1BE}^{ad} y_{iBE}$. A tal fin, deberían diseñarse, por ejemplo, ensayos partiendo de una mezcla de 2-butenos puros.

Un elemento distintivo entre ambos modelos surge del contraste de los intervalos de confianza del resto de los parámetros cinéticos. El modelo “ A ” exhibe intervalos de confianza entre el 10 % y el 65 % de los valores de los parámetros, resultando perjudicada en particular la estimación de los coeficientes cinéticos de la hidrogenación de cis 2-buteno, k_2 , y la isomerización cis-trans, k_6 . Por el contrario, el modelo “ D ” muestra una precisión uniforme para el conjunto de parámetros con intervalos de confianza de ≈ 30 %.

VII.1.2.2 Medidas de los Errores de Estimación.

Una primera cuantificación de las diferencias en la bondad de ajuste puede obtenerse mediante el error relativo porcentual del conjunto de las respuestas, definido según

$$R = \frac{1}{R} \sum_{j=1}^R R_j. \quad (\text{VIII.5})$$

En la Ec. (VIII.5)

$$R_j = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |R_{j,n}|, \quad (\text{VIII.6})$$

y

$$R_{j,n} = \frac{y_{j,n}^{\text{seno}} - f_{j,n}}{y_{j,n}^{\text{seno}}} 100; \quad (\text{VIII.7})$$

siendo los subíndices “ j ” y “ n ” indicadores de la j-ésima respuesta y del n-ésimo experimento, y los contadores N y R el número de experiencias y respuestas empleadas en el cálculo de los promedios P y P_j .

Los valores de P resultaron iguales a **11.15 %** y **7.17 %** para los modelos “ A ” y “ D ”, respectivamente. Los valores de P de ambas alternativas resultan aceptablemente bajos favoreciendo al modelo que postula la adsorción disociativa de H_2 .

El indicador P tiene la virtud de ilustrar de manera inmediata la discrepancia entre los datos experimentales y sus estimaciones provistas por los modelos; y podría haber sido concluyente para la discriminación entre los modelos propuestos si las diferencias obtenidas hubieran sido notablemente amplias. Dados los valores calculados de P se considera necesario llevar a cabo un análisis ulterior.

Será apropiado llevar a cabo dicho análisis comparando los valores del determinante $|Y|$, Ec. (VIII.2), que el método de regresión minimizó (Bard & Lapidus, 1968; Burke *et al.*, 1994; Stewart *et al.*, 1998a).

El valor de $|Y|$ calculado para el modelo “ A ” resultó mayor que para la formulación “ D ”. A los fines de evaluar si estas diferencias son estadísticamente relevantes es necesario recurrir a un análisis de significación.

El análisis de significación puede expresarse en términos probabilísticos de una manera precisa mediante la metodología propuesta por Bard & Lapidus (1968). En primer lugar debe calcularse

$$\Pi = \frac{NR}{2} \ln \left[\frac{1}{\frac{|Y|_{H_2}}{|Y|_{H_2\phi}}} \right], \quad (\text{VIII.8})$$

y si

$$\Pi > \ln \frac{1-p}{p}, \quad (\text{VIII.9})$$

la probabilidad de que el modelo “ A ” sea el correcto es menor que p .

El valor calculado de resulta $\Pi = 890$, y asignando $p = 0.01$ se verifica la restricción (VIII.9). En consecuencia, puede inferirse que la probabilidad de que la formulación “ A ” sea el modelo correcto es menor que el 1 %.

VIII.1.2.3 Análisis de la Distribución de los Errores de Estimación de los Datos Experimentales.

El significado práctico de los errores entre los datos experimentales y sus estimaciones reside no sólo en el valor de los mismos sino además en la distribución de estos errores a lo largo del intervalo de experimentación. Por tal motivo, la distribución observada de las diferencias entre los datos experimentales y sus estimaciones constituye un elemento de juicio de importancia fundamental para la discriminación de modelos (Froment & Hosten, 1981; Bos *et al.*, 1993; Buzzi-Ferraris, 1999).

Una metodología para llevar a cabo este análisis es representar los residuos de las estimaciones $P_{j,n}$, Ec. (VIII.7), en función de las variables independientes; Γ , $y_{H_2}^{(e)}$ y $y_{1BE}^{(e)}$ en el caso de este estudio cinético.

Previo al desarrollo del análisis de la distribución de residuos será conveniente recordar las diferencias formales entre los modelos desarrollados en VII.1.

La característica distintiva de los mecanismos postulados reside en las hipótesis adoptadas respecto del estado adsorbido del H_2 . Como resultado, los modelos se distinguen por la funcionalidad de las expresiones cinéticas respecto de la concentración de H_2 .

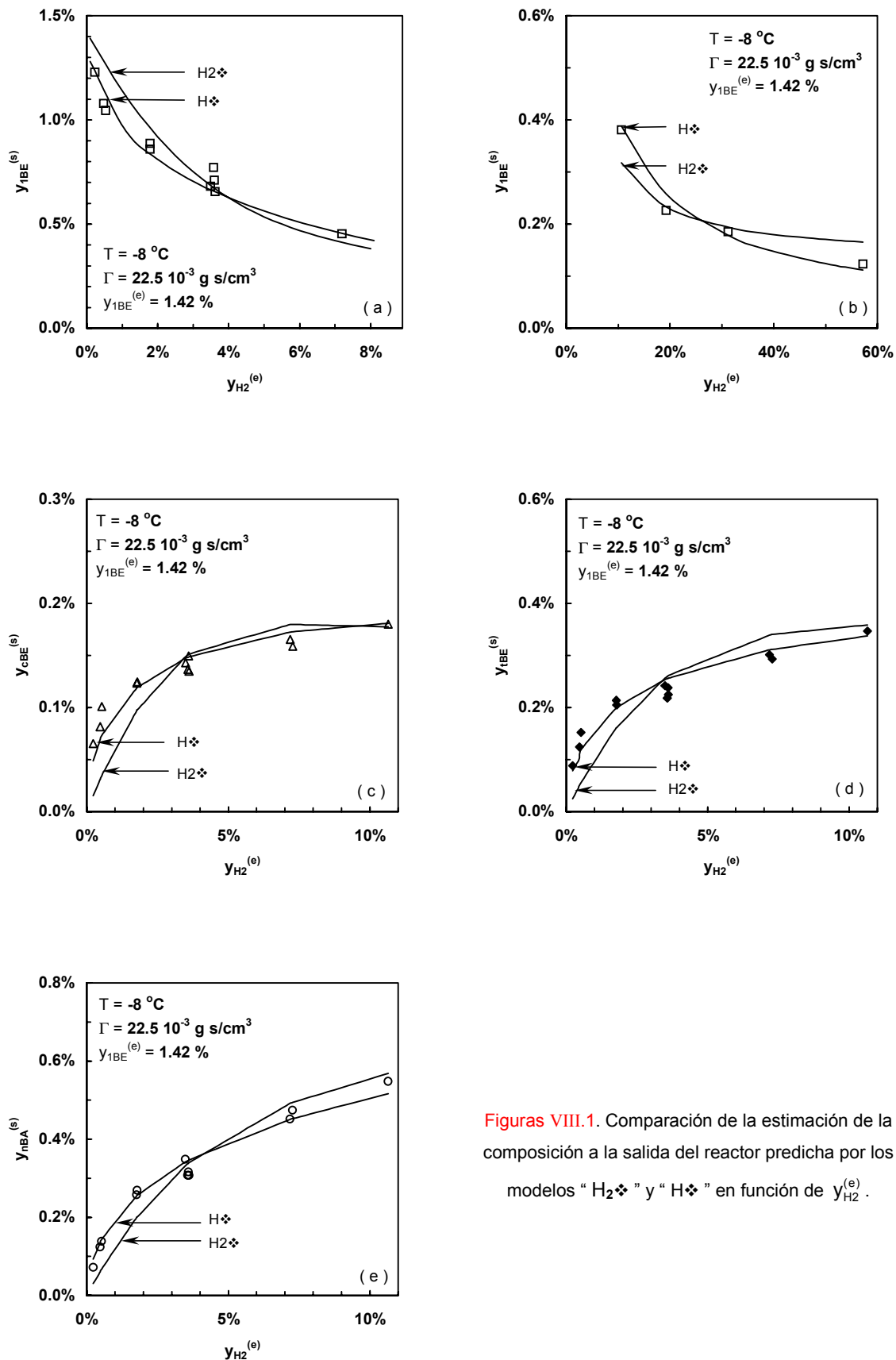
En el caso del mecanismo basado en la adsorción asociativa de H_2 se obtiene una única funcionalidad con la concentración de H_2 para todas las reacciones del sistema, Ec. (VII.5). Para el modelo que propone la adsorción disociativa de H_2 , “ D ”, las reacciones de hidrogenación y de hidro-isomerización de los n-butenos poseen fuerzas impulsoras proporcionales a y_{H_2} y $\sqrt{y_{H_2}}$, respectivamente, Ecs. (VII.6) - (VII.8).

Con base en las diferencias teóricas entre los modelos rivales, es posible pronosticar que la comparación del ajuste de los modelos a los datos experimentales correspondientes a los ensayos diseñados variando $y_{H_2}^{(e)}$ contendrá información relevante a los fines de la discriminación.

En las Figuras VIII.1a – VIII.1e se representa la variación experimental, símbolos, y las estimaciones provistas por los modelos “ A ” y “ D ”, curvas continuas, de las fracciones molares de las respuestas medidas en el efluente en función del contenido de H_2 en la alimentación.

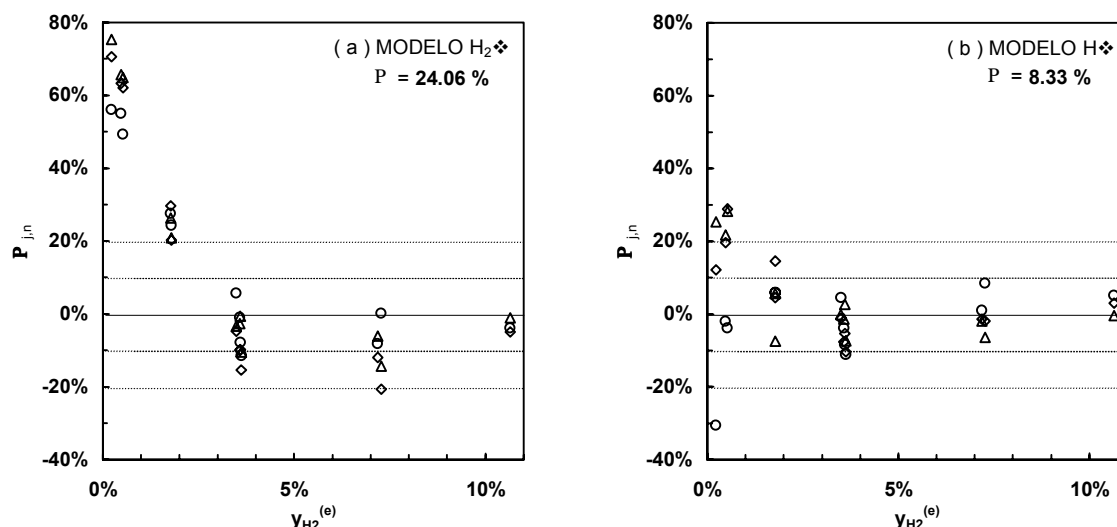
En las Figuras VIII.1a ($y_{H_2}^{(e)} < 10\%$) y VIII.1b ($y_{H_2}^{(e)} > 10\%$) puede observarse claramente que mediante el modelo “ D ” se obtiene una mejor estimación en todo el intervalo de $y_{H_2}^{(e)}$. En la Figura VIII.1a se destaca la mayor bondad de ajuste del modelo “ D ” para bajas concentraciones de H_2 . En ésta se observa que el modelo “ A ” sobre-estima sistemáticamente los datos experimentales

En las Figuras VIII.1c – VIII.1e se enfoca la atención en el intervalo $y_{H_2}^{(e)} < 10\%$ pues es la zona de mayor interés para la discriminación. Se demuestra que la falta de ajuste del modelo “ A ” a bajas concentraciones de H_2 genera una estimación por defecto de todos los productos de reacción — viz. 2-butenos y n-butano —.



Figuras VIII.1. Comparación de la estimación de la composición a la salida del reactor predicha por los modelos " H_2 " y " H_2O " en función de $y_{H_2}^{(e)}$.

La distribución de los residuos, $P_{j,n}$ en la Ec. (VIII.7), de los productos de reacción en función de $y_{H_2}^{(e)}$ se muestra en las Figuras VIII.2a y VIII.2b. El rango de la variable independiente se acotó a valores menores que 10 % para permitir una mejor visualización de la comparación de modelos en la región de mayor interés para su discriminación.



Figuras VIII.2a y b. Distribución de residuos en función del contenido de H_2 en la alimentación.

$$T = -8\text{ }^{\circ}\text{C}, \Gamma = 22.5 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3, y_{1BE}^{(e)} = 1.42\text{ } \%$$

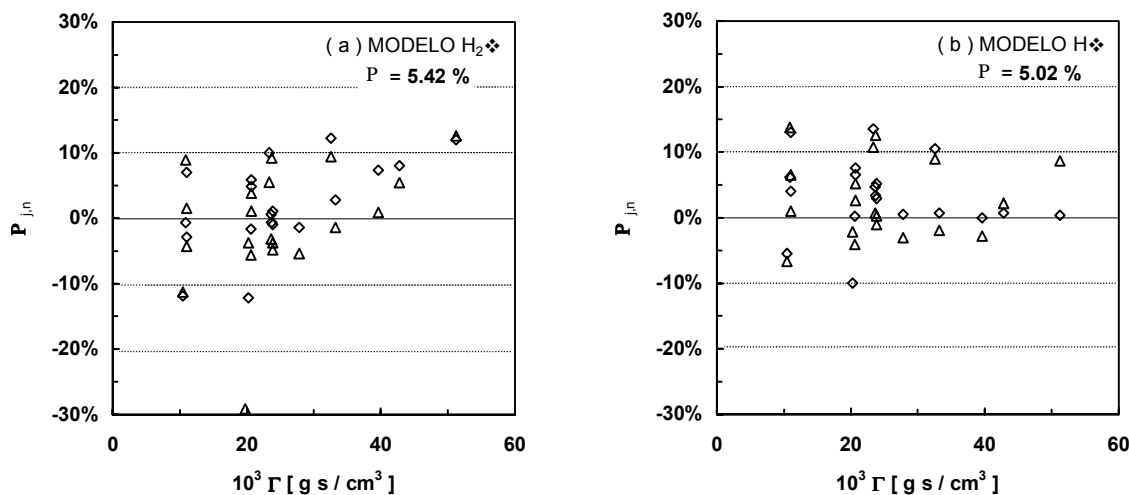
(Δ : cBE, \diamond : tBE y \circ : nBA).

El modelo “ A ” presenta un nivel de error mucho mayor que el correspondiente al modelo “ D ”, 24.06 % y 8.33 % respectivamente. Los residuos del modelo “ A ” evidencian una notable correlación con la variable independiente, presentando las desviaciones sistemáticas de mayor magnitud $y_{H_2}^{(e)} < 5\text{ } \%$. Los residuos del modelo “ D ” presentan distribución más uniforme.

De acuerdo al análisis previo, el mejor ajuste provisto por la formulación “ D ” puede explicarse por la dependencia de la fuerza impulsora de las reacciones de hidro-isomerización y de hidrogenación del 1-buteno, *via* el radical 1-butílico en este último caso, con $\sqrt{y_{H_2}}$. La derivada de las velocidades de reacción en cuestión con respecto a la concentración de H_2 es proporcional a $\left(1 / \sqrt{y_{H_2}} \right)$ y por lo tanto adopta valores elevados a bajos niveles de $y_{H_2}^{(e)}$. Esta característica permite ajustar adecuadamente el rápido aumento observado de la velocidad de generación de productos en la región de bajas concentración de alimentación de H_2 .

Para completar este análisis se considerará la distribución de residuos de los 2-butenos en función del tiempo espacial, Figuras VIII.3a y VIII.3b, y del contenido de 1-buteno en la alimentación al reactor,

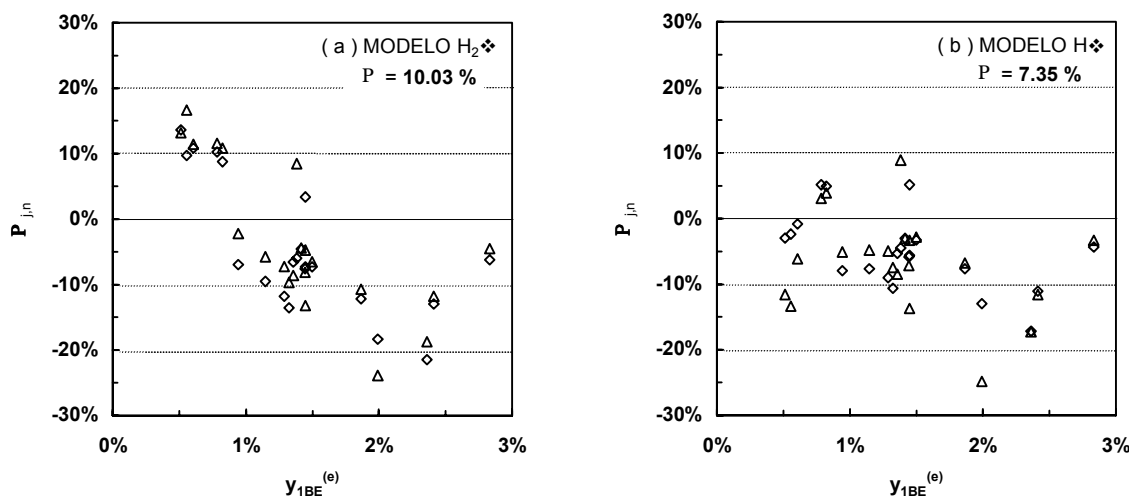
Figuras VIII.4a y VIII.4b.



Figuras VIII.3a y b. Distribución de residuos en función del tiempo espacial.

$$T = -8 \text{ }^{\circ}\text{C}, y_{1BE}^{(e)} = 1.43 \%, y_{H_2}^{(e)} = 3.64 \%.$$

(Δ : cBE y \Diamond :tBE).



Figuras VIII.4a y b. Distribución de residuos en función del contenido de 1-buteno en la alimentación.

$$T = -8 \text{ }^{\circ}\text{C}, \Gamma = 22.0 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3, y_{H_2}^{(e)} = 3.64 \%.$$

(Δ : cBE y \Diamond :tBE).

En las Figuras VIII.3 los errores de estimación de cada modelo son comparables, aunque menores para el modelo “ D ”. Los residuos correspondientes al caso “ A ” evidencian una correlación positiva con Γ , indicando que el modelo subestima las fracciones molares experimentales de los 2-butenos en la

región de altos tiempos de contacto. Esta observación puede explicarse con base en las conclusiones expuestas previamente acerca de la falta de ajuste del modelo “ A ” a bajos valores de $y_{H_2}^{(e)}$: al incrementar el tiempo espacial la concentración promedio de H_2 en el reactor disminuye.

La comparación de las Figuras VIII.4 favorece al modelo “ D ” tanto por su menor error promedio, **7.35 %** contra **10.03 %** del caso “ A ”, como por la distribución más uniforme de residuos. El modelo “ A ” exhibe una notable desviación sistemática con $y_{IBE}^{(e)}$. Este problema se adjudica a que la falta de ajuste del modelo “ A ” a bajas concentraciones de H_2 perjudica en general los valores estimados de los parámetros, trasladando errores sistemáticos a otras zonas de experimentación.

VIII.1.2.4 Conclusiones del Análisis de Discriminación de Modelos.

Ambas formulaciones propuestas, “ A ” y “ D ”, proveen una estimación adecuada de los datos experimentales y de los parámetros cinéticos.

Sin embargo, a partir del análisis de discriminación desarrollado es posible seleccionar el modelo basado en la adsorción disociativa de H_2 como el “ mejor ” bajo cualquiera de los criterios analizados.

Las observaciones correspondientes a los ensayos en los cuales se varió la concentración de H_2 en la alimentación al reactor, contuvieron la información más relevante a los fines de la discriminación. Este resultado guarda coherencia con el hecho que las diferencias formales entre ambos modelos residen en la dependencia de las velocidades de reacción con la concentración de H_2 .

VIII.1.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DEL MODELO “ D ” A -8 °C.

La información tratada previamente ofrece indicios claros para afirmar que el modelo seleccionado representa de manera precisa los datos experimentales. No obstante, en este título se emplearán elementos de valoración adicionales que centran la atención sobre el modelo elegido.

En un ensayo cinético como el presentado en este trabajo, es usual no disponer de suficientes experiencias replicadas que brinden la información de los errores experimentales requerida para llevar a cabo un test de bondad de ajuste.

Sin embargo, algunos replicados han sido efectuados en los ensayos reportados previamente. Como fuera descripto en V.3.2, cada nuevo ensayo comenzó y finalizó situando el sistema en una condición experimental, definida como “ condición de test ”, a los fines de verificar el nivel de actividad del catalizador y la reproducibilidad del sistema experimental. El error experimental promedio para el conjunto de respuestas, correspondiente a las mediciones realizadas en la “ condición de test ”, es igual a **5.22 %**. El valor de P, acotado al mismo conjunto condiciones experimentales, resulta **5.77 %**. La comparación entre ambos valores, no obstante restringida a una condición experimental definida, pone de manifiesto una notable precisión en las estimaciones del modelo cinético seleccionado.

Aunque la realización de un test estadístico de ajuste no resulte factible, la aceptación de un modelo puede estar sujeta a la valoración de la finalidad a la cual servirá la formulación. En tal caso, el error relativo promedio de estimación del conjunto de las cuatro respuestas correspondiente al modelo “D”, $P = 7.17 \%$, es completamente aceptable para su empleo, por ejemplo, en la simulación matemática de una unidad industrial de hidro-isomerización selectiva de 1-buteno.

En las Figuras VIII.5 – VIII.7 se comparan las fracciones molares de las cuatro respuestas medidas a la salida del reactor con las estimaciones de las mismas predichas por el modelo “D” para la totalidad de las condiciones operativas examinadas a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puede observarse que el modelo reproduce con un acuerdo satisfactorio el comportamiento experimental.

La finalidad de los siguientes párrafos es explicitar la consistencia que evidencian los valores de los parámetros cinéticos estimados para el modelo seleccionado respecto de los resultados experimentales obtenidos.

En el análisis de los resultados experimentales realizado en el Capítulo VI, se enfatizó sobre la relación entre la producción inicial de cis y trans 2-buteno a partir de 1-buteno. La relación trans/cis promedio en tal situación resultó **1.7**, valor que observó una llamativa regularidad en todo el intervalo de temperatura, composición de la alimentación y tiempos de contacto (*cfr.* VI.1.3.1). En la Sección 1 del Capítulo VII se destacó la implicancia mecanística de este valor de la relación trans/cis. Por tal motivo, se considera importante remarcar que la relación entre los coeficientes cinéticos correspondientes a la producción de trans y cis 2-buteno a partir de 1-buteno es $k_5/k_4 \cong 1.6$. Este valor, que corresponde a la distribución inicial de trans a cis 2-buteno, presenta un excelente acuerdo con los resultados experimentales obtenidos y es consistente con el resultado predicho a partir del análisis configuracional del radical 2-butilico que da origen a los 2-butenos en el mecanismo postulado en esta Tesis (*cfr.* VII.1.1.1).

La fase metálica activa, Pd, muestra una elevada selectividad a la adsorción de 1-buteno, siendo la secuencia de selectividad a la adsorción de los hidrocarburos e H_2 la siguiente: $K_{1\text{BE}}^{\text{ad}} > K_{2\text{BE}}^{\text{ad}} > K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$; en conformidad con la información relevada (*e.g.* Bond *et al.*, 1965).

Inicialmente, el parámetro α , que participa en la función de inhibición del H_2 involucrada en la hidrogenación del 1-buteno a través del radical 1-butilico (ver Tabla VII.3), fue incluido en el conjunto de parámetros cinéticos a optimizar.

Como resultado de este primer análisis de regresión se obtuvo ($k_1^{\text{I}} K_{1\text{BE}}^{\text{ad}}$) = **7.964 mol/(g s)** y $\alpha = 6.646 \cdot 10^1$, con amplios intervalos de confianza en ambos casos. La matriz de covarianza de los parámetros indicó que ($k_1^{\text{I}} K_{1\text{BE}}^{\text{ad}}$) y α presentaban una fuerte correlación positiva entre sí con un coeficiente de correlación de **0.979**.

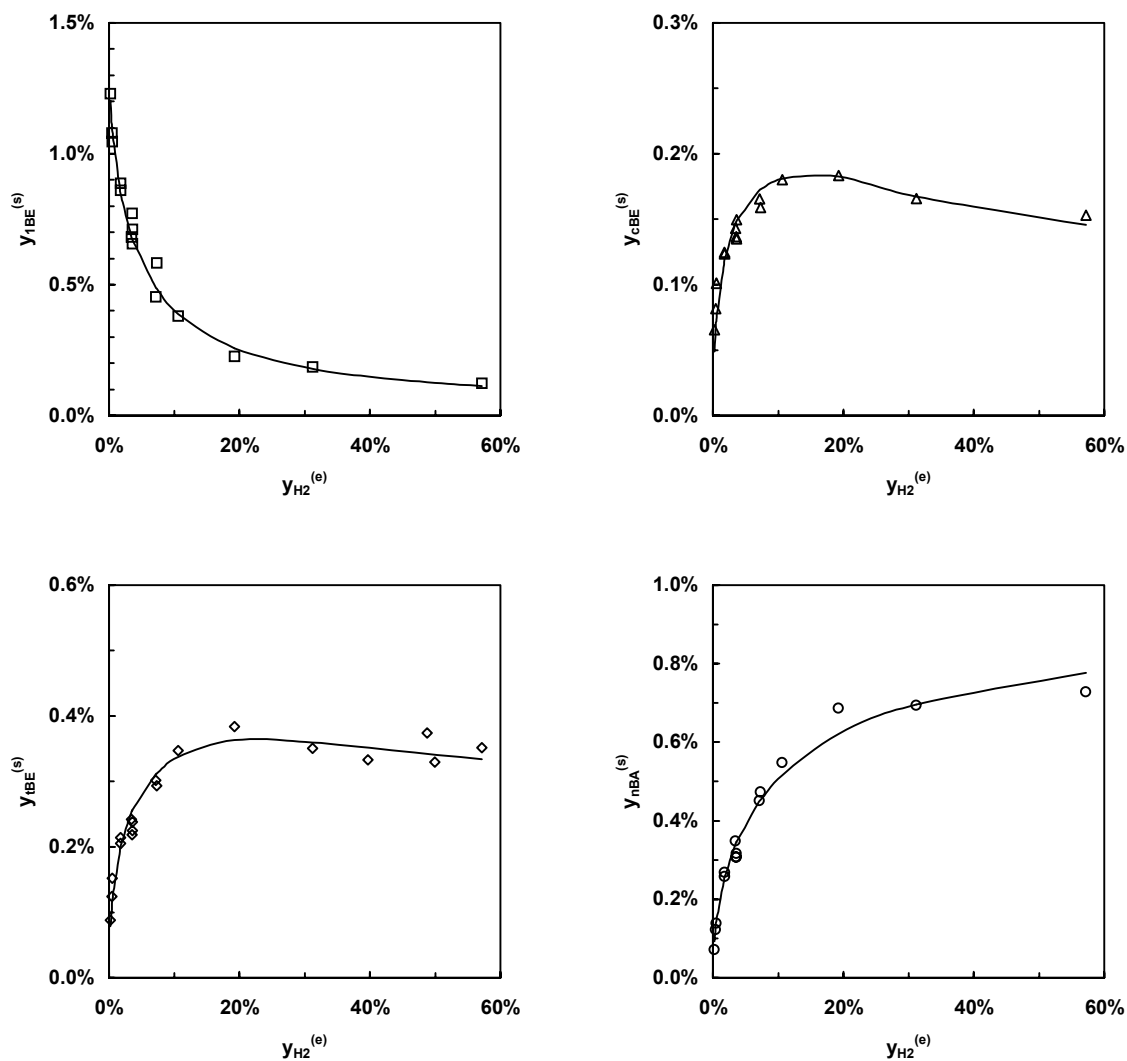


Figura VIII.5. Fracciones molares a la salida del reactor en función del contenido de H₂ en la alimentación.

Comparación entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo "D".

$$T = -8\text{ }^{\circ}\text{C}, \Gamma = 22.5 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3, y_{IBE}^{(e)} = 1.42\text{ } \%$$

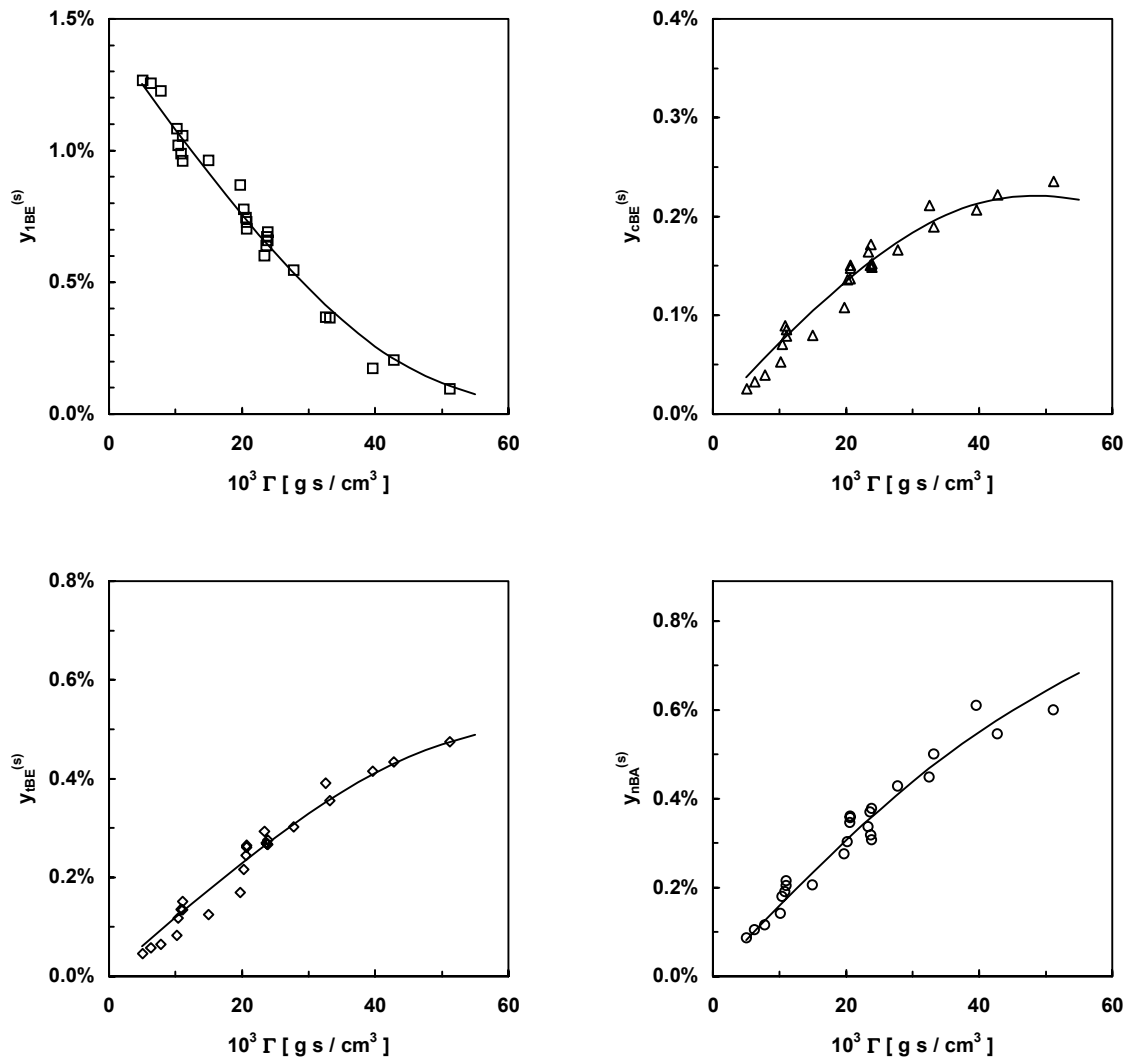


Figura VIII.6. Fracciones molares a la salida del reactor en función del tiempo espacial.

Comparación entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo "D".

$$T = -8 \text{ }^{\circ}\text{C}, \quad y_{1BE}^{(e)} = 1.43 \text{ } \%, \quad y_{H_2}^{(e)} = 3.64 \text{ } \%.$$

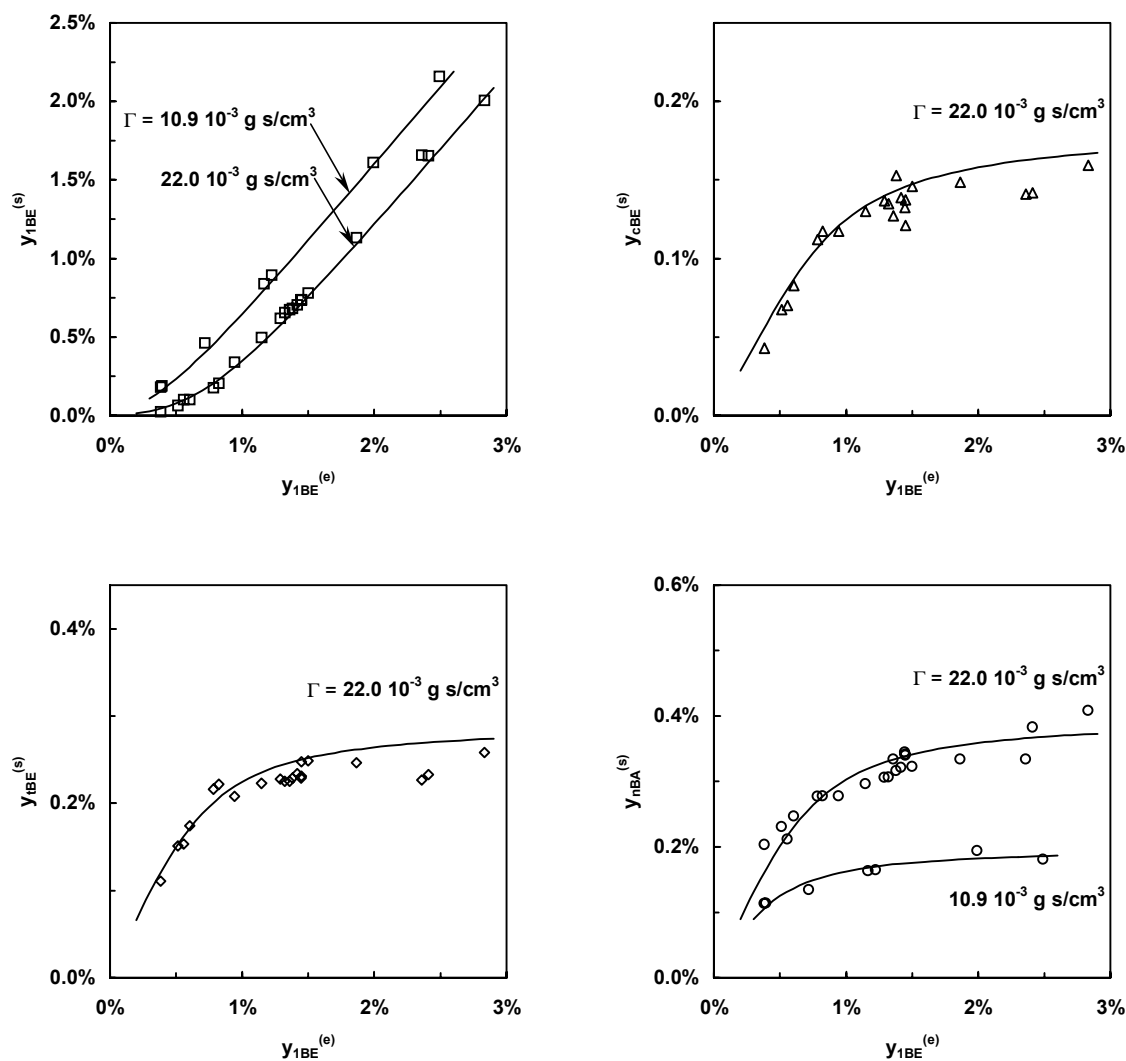


Figura VIII.7. Fracciones molares a la salida del reactor en función del contenido de 1-buteno en la alimentación.

Comparación entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por el modelo "D".

$$T = -8 \text{ }^{\circ}\text{C}, y_{H_2}^{(e)} = 3.64 \text{ } \%$$

A partir de los valores de α y $K_{H_2}^{ad}$ computados en este primer ensayo de regresión se evaluó que $\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \gg 1$ en la mayoría de las condiciones experimentales estudiadas. En particular, para el menor valor de concentración de H_2 alcanzado en los ensayos $\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad} y_{H_2}} \cong 6$. En consecuencia, se concluyó que para la base de datos disponible no sería factible estimar de manera independiente los parámetros $(k_1^I K_{1BE}^{ad})$ y α .

A continuación, se realizó un nuevo ensayo de regresión empleando como parámetro a estimar la relación $(k_1 K_{1BE}^{ad}) = (k_1^I K_{1BE}^{ad}) / (\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}})$. La raíz cuadrada de y_{H_2} asociada al producto $(\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}})$ se incorporó al numerador de la expresión cinética correspondiente a la hidrogenación del 1-buteno a través del radical $C_4H_9^\bullet$, conduciendo finalmente a una fuerza impulsora proporcional a $\sqrt{y_{H_2}}$.

Como resultado de este segundo intento se obtuvo $(k_1 K_{1BE}^{ad}) = (1.040 \pm 0.375) \cdot 10^{-1} \text{ mol/(g s)}$ mientras que los valores del resto de los parámetros y la calidad en general de la regresión no sufrió modificaciones apreciables respecto del primer ensayo. Cabe destacar que el valor del cociente $(k_1^I K_{1BE}^{ad}) / (\alpha \sqrt{K_{H_2}^{ad}}) = 7.402 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(g s)}$, computado en la regresión inicial, se encuentra dentro de los límites de confianza de $(k_1 K_{1BE}^{ad})$.

El parámetro α es la relación entre los coeficientes cinéticos correspondientes a la velocidad de consumo del radical $C_4H_9^\bullet$ por su hidrogenación a n-butano respecto de la desaparición del radical 1-butilico por su des-hidrogenación a 1-buteno adsorbido (cfr. Apéndice del Capítulo VII).

En la literatura revisada es aceptada la suposición que, en la secuencia de adición de dos átomos de H_2 al 1-buteno para formar n-butano, la adición del segundo átomo al intermediario $C_4H_9^\bullet$ es rápida (Goetz *et al.*, 1997). Dicha hipótesis avala el valor elevado de α obtenido en la regresión de los datos experimentales de esta Tesis.

El modelo “D” posee tres parámetros cinéticos dependientes: k_1^{II} , k_3 y β (cfr. VII.1.2.2). Éstos no fueron incluidos en el vector de parámetros a optimizar y sus valores fueron calculados a partir de las relaciones que los definen (ver [Tabla VIII.1](#)).

A los fines de verificar si la estimación de los parámetros de la [Tabla VIII.1](#) resulta adecuada, se realizaron dos nuevos ensayos de regresión: en el primero se incorporó a $(k_1^{II} K_{1BE}^{ad})$ como parámetro adicional, y en el segundo se incluyó a β . En cada caso, $(k_1^{II} K_{1BE}^{ad})$ y β resultaron $5.734 \cdot 10^{-2} \text{ mol/(g s)}$ y $4.053 \cdot 10^{-1}$, estimaciones que presentan un acuerdo muy satisfactorio con los respectivos valores calculados mediante las relaciones formuladas en la [Tabla VIII.1](#).

Finalmente, resta informar que la tortuosidad de medio poroso, incluida como un parámetro adicional a estimar (cfr. VII.2), resultó 1.516 ± 0.631 . Este valor modal se encuentra en completo acuerdo con las estimaciones de la tortuosidad realizadas mediante modelos que relacionan dicho parámetro con características estructurales del medio poroso. Para las características estructurales del

catalizador empleado (ver [Tabla V.1](#)) los modelos de Weisberg (en [Whitaker](#), 1999) y de [Friedman & Seaton](#) (1995) predicen valores de la tortuosidad de **1.4** y **1.5**, respectivamente.

VIII.1.4 ANÁLISIS DE REGRESIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL INTERVALO DE TEMPERATURA -8 – 30 °C.

A los fines de estimar las energías de activación y entalpías de adsorción de los coeficientes cinéticos y constantes de equilibrio de adsorción de la [Tabla VIII.1](#), se realizó la regresión de los datos recabados de un conjunto de **50** condiciones experimentales examinadas de acuerdo a la planificación detallada en la [Tabla VI.2](#).

La funcionalidad de los coeficientes cinéticos y de las constantes de equilibrio de adsorción con la temperatura se expresó de la siguiente manera:

$$k(T) = k|_{265K} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{265K} \right) \right], \quad (\text{VIII.10})$$

y

$$K^{ad}(T) = K^{ad}|_{265K} \exp \left[-\frac{\Delta H^{ad}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{265K} \right) \right]; \quad (\text{VIII.11})$$

en las cuales E_a simboliza la energía de activación, ΔH^{ad} la entalpía de adsorción, T indica el nivel de temperatura, R es la constante universal del estado gaseoso, $k|_{265K}$ y $K^{ad}|_{265K}$ son los coeficientes cinéticos y de las constantes de adsorción a **-8 °C (265 K)**.

En el uso de las expresiones ([VIII.10](#)) y ([VIII.11](#)), $k|_{265K}$ y $K^{ad}|_{265K}$ fueron fijados en los valores óptimos obtenidos de la regresión de los datos experimentales medidos a **-8 °C**, puesto que estos parámetros fueron computados a partir de una base experimental suficientemente amplia y numerosa. De esta manera, se evitaron los inconvenientes derivados de la fuerte correlación entre los factores pre-exponenciales y E_a ó ΔH^{ad} en expresiones de la forma de la Ley de Arrhenius ([Buzzi-Ferraris](#), 1999).

VIII.1.4.1 Ratificación de la Validez del Resultado de la Discriminación de Modelos.

Con el objetivo de extender la validez del resultado de la discriminación de modelos, realizado con base en los datos experimentales recabados a **-8 °C**, a las observaciones obtenidas en el intervalo de temperatura **0 – 30 °C**, se realizó la regresión de los datos experimentales en este rango de temperaturas empleando nuevamente ambas formulaciones “ *A* ” y “ *D* ”.

Todos los indicadores empleados para el contraste de modelos ratificaron a la formulación “ *D* ” como la “ mejor ” alternativa.

Por ejemplo, los valores del error relativo para el conjunto de respuestas P, Ec. (VIII.5), resultaron **14.52 %** y **11.17 %** para los modelos “ A ” y “ D ”, respectivamente.

Respecto de la estimación de los parámetros del modelo “ A ”, cabe mencionar que tanto los valores modales de los mismos, como su intervalos de confianza, no fueron satisfactorios. Las energías de activación computadas son significativamente menores a las obtenidas para el modelo “ D ”, que concuerdan razonablemente con las informadas en la bibliografía (*cfr.* VIII.1.6). Por ejemplo, la energía de activación de la hidrogenación del cis 2-butenos resultó (**1.171 ± 0.832**) **10³ cal/mol**, valor que observa una pobre precisión y cercano a un orden de magnitud menor que el obtenido con el modelo “ D ”, (**9.721 ± 1.031**) **10³ cal/mol**. Mediante el modelo “ A ” tampoco fue factible calcular con significado estadístico la energía de activación de la hidro-isomerización de 1-butenos a trans 2-butenos.

VIII.1.4.2 Resultados de la Regresión Empleando el Modelo Cinético Seleccionado.

Los valores óptimos de las energías de activación y entalpías de adsorción correspondientes al modelo “ D ” se informan en la **Tabla VIII.2**.

Tabla VIII.2. Valores óptimos de las energías de activación y entalpías de adsorción.

E_{a_1}	(6.335 ± 0.541) 10³ cal/mol
E_{a_2}	(9.721 ± 1.031) 10³ cal/mol
E_{a_4}	(7.933 ± 0.527) 10³ cal/mol
E_{a_5}	(9.072 ± 0.455) 10³ cal/mol
E_{a_6}	(1.602 ± 1.301) 10³ cal/mol
ΔH_{1BE}^{ad}	- (4.014 ± 1.332) 10³ cal/mol

En la **Tabla VIII.2** puede observarse que los valores modales de las energías de activación presentan una excelente confiabilidad estadística, excepto, para la reacción de isomerización cis–trans que posee una energía de activación mucho menor que las correspondientes al resto de las reacciones. Esta falla en la estimación de E_{a_6} puede asignarse a su mismo bajo valor, cuyo efecto es una escasa influencia de la temperatura sobre la velocidad de la reacción en cuestión. Por lo tanto, se requeriría una ampliación del intervalo de temperatura para obtener una estimación más precisa de E_{a_6} .

La entalpía de adsorción de los 2-butenos presentó un valor cercano a cero con amplios intervalos de confianza. Este resultado se considera previsible teniendo en cuenta que la propia estimación de $K_{2BE}^{ad}|_{265K}$ no fue estadísticamente significativa a **-8 °C (265 K)**.

Tampoco fue factible estimar con precisión razonable la entalpía de adsorción del H₂; cuya causa

se fundamentará en los siguiente argumentos.

En la regresión de los datos recabados a $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtuvo un valor de $K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$ relativamente bajo. De acuerdo a la información bibliográfica (Decker & Frennet, 1997), al aumentar la temperatura la constante de equilibrio de adsorción del H_2 disminuye, y por lo tanto la influencia de su función de inhibición sobre las velocidades de reacción será aún menor. En adición, la variación de las velocidades de reacción con la temperatura a través de la entalpía de adsorción del H_2 se ve moderada por la presencia de la raíz cuadrada que afecta a $K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$ en las expresiones cinéticas. Estas anotaciones permiten concluir que el valor estadísticamente nulo del parámetro $\Delta H_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$ se debe a que no fue posible ponerlo de manifiesto en forma relevante, en los rangos de temperatura y concentraciones estudiados.

En las Figuras VIII.8 – VIII.11 se presenta una comparación visual entre los datos experimentales y sus estimaciones correspondientes a los ensayos realizados a 6 niveles de temperatura entre $-8 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puede observarse que la estimación de los datos experimentales es satisfactoriamente precisa en el amplio intervalo de condiciones experimentales investigado.

El error relativo global computado para las cuatro respuestas, Ec. (VIII.5), resultó $P = 11.17\%$; verificándose la ausencia de grandes desviaciones sistemáticas.

En la Figura VIII.8 se ha representado la variación de $y_{1\text{BE}}^{(s)}$ en función de la temperatura para tres valores de concentración de 1-buteno en la alimentación, manteniendo constantes $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ y Γ .

En esta figura se han graficado resultados correspondientes a condiciones operativas que cubren prácticamente la totalidad del intervalo de temperaturas y concentraciones estudiado. Por tal motivo, los datos experimentales abarcan toda la variación de órdenes de reacción del 1-buteno entre cero y uno. En efecto, para el mayor valor de $y_{1\text{BE}}^{(e)}$, 2.57% , y la menor temperatura, el producto $(K_{1\text{BE}}^{\text{ad}} y_{1\text{BE}})$ tiene un valor promedio a lo largo del reactor $\cong 15$, dominante en la función de inhibición de los hidrocarburos. Al aumentar la temperatura y disminuir la concentración de 1-buteno puede verificarse que su término de inhibición es despreciable.

Puede concluirse que el acuerdo entre los datos experimentales y sus estimaciones es altamente satisfactorio en ambos extremos de órdenes de reacción y situaciones intermedias.

La mayor variación de $y_{1\text{BE}}^{(s)}$ con la temperatura observada al incrementar $y_{1\text{BE}}^{(e)}$, se debe a que,

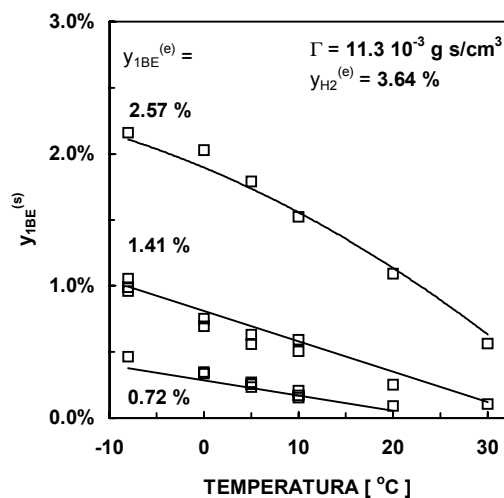
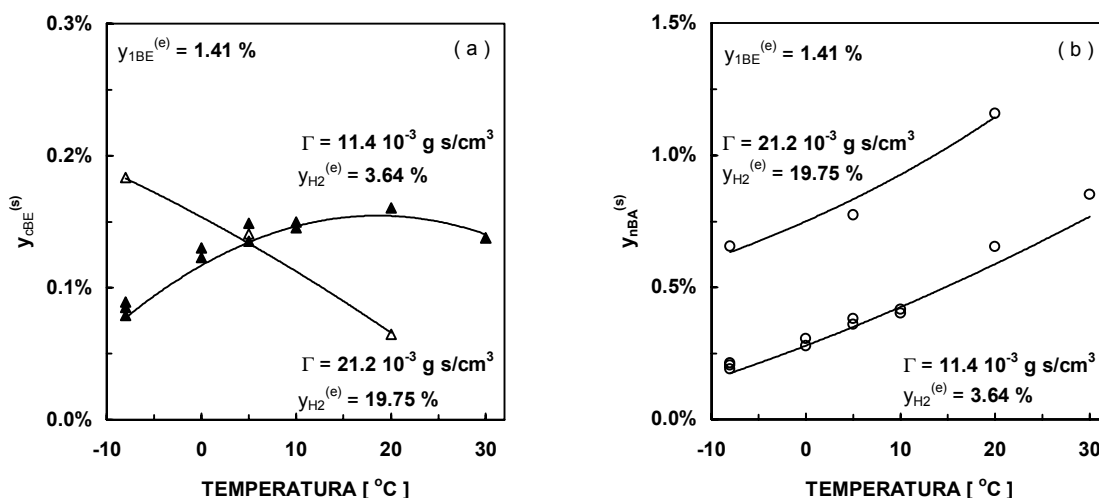


Figura VIII.8. Variación de la fracción molar de 1-buteno a la salida del reactor en función de la temperatura para diferentes valores de $y_{1\text{BE}}^{(e)}$

como fuera previamente ilustrado, en tales condiciones el 1-buteno tiende a un consumo en orden cero, y en consecuencia la energía de activación aparente es mayor que en la situación de orden uno. A los fines de aclarar esta conclusión, se tomará como ejemplo la reacción de hidro-isomerización de 1-buteno a trans 2-buteno. En la situación en la cual el 1-buteno reacciona siguiendo un orden cero respecto de sí mismo, condición correspondiente al máximo valor de $y_{1BE}^{(e)}$, r_5 es proporcional a k_5 . Por consiguiente, la energía de activación correspondiente es $E_{a5} = 9.072 \cdot 10^3 \text{ cal/mol}$ (ver Tabla VIII.2). Al disminuir el contenido de 1-buteno su velocidad de reacción responde a una cinética de primer orden respecto de dicha mono-olefina. En este caso, su velocidad de consumo es proporcional a $(k_5 K_{1BE}^{ad})$. De esta manera, la influencia de la temperatura procede mediante la energía de activación aparente $(E_{a5} + \Delta H_{1BE}^{ad}) = 5.058 \cdot 10^3 \text{ cal/mol}$. Extendiendo este ejemplo a todas las reacciones de consumo de 1-buteno, se explica la menor sensibilidad con la temperatura observada al disminuir $y_{1BE}^{(e)}$.

En las Figuras VIII.9a y VIII.9b se ha graficado $y_{cBE}^{(s)}$ e $y_{nBA}^{(s)}$ en función de la temperatura variando simultáneamente el contenido de H_2 en la alimentación y el tiempo espacial. Estas experiencias fueron obtenidas con un valor promedio de $y_{1BE}^{(e)}$ igual a 1.41 %.



Figuras VIII.9a y b. Fracción molar de cis 2-buteno y n-butano a la salida del reactor en función de la temperatura, para dos condiciones operativas definidas por Γ e $y_{H_2}^{(e)}$.

En la curva correspondiente a $\Gamma = 11.4 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ de la Figura VIII.9a se observa que la temperatura favorece la producción de cis 2-buteno hasta cierto valor a partir del cual el consumo del mismo por hidrogenación disminuye su velocidad de producción neta. El trans 2-buteno, no representado, muestra un comportamiento cualitativamente similar al cis 2-buteno. En los datos a -8 °C se evidencia que, al aumentar el tiempo espacial y el contenido de H_2 en la alimentación, se favoreció la producción de

cis 2-buteno. Sin embargo, para $\Gamma = 21.2 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ e $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 19.75 \%$, al aumentar la temperatura la conversión de 1-buteno es tan elevada y que la velocidad de hidrogenación de cis 2-buteno genera una disminución de su producción neta en todo el intervalo de temperatura.

La producción de n-butano representada en la Figura VIII.9b, sobre la curva resultante para valores de $\Gamma = 11.4 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ e $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 3.64 \%$, involucra condiciones operativas en la cuales el mismo es esencialmente formado a partir del 1-buteno. Para $\Gamma = 21.2 \cdot 10^{-3} \text{ g s/cm}^3$ e $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 19.75$ el n-butano se forma mayoritariamente a partir del 1-buteno en el dato a -8°C (ver Figuras VIII.5). Sin embargo, a 20°C la hidrogenación de los 2-butenos contribuye esencialmente a producción de n-butano (ver Figura VIII.9a). La similar variación observada de la formación de n-butano con la temperatura, a bajos y altos valores $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ y Γ , puede atribuirse a que las energías de activación correspondientes a las reacciones de hidrogenación de los n-butenos presentan valores próximos entre sí (ver Tabla VIII.2).

Se concluye que la representación de la formación de n-butano, predicha por el modelo “ D ”, es satisfactoriamente precisa independientemente del n-buteno que lo produzca.

En la Figura VIII.10 se observa el acuerdo entre el modelo y las observaciones experimentales en experiencias en la cuales se varió $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ a 20°C . Dado que la información de mayor relevancia para la discriminación de modelos la contuvieron los ensayos realizados variando $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ a -8°C , se considera importante mostrar que el modelo también reproduce de manera precisa la variación de las observaciones experimentales con $y_{\text{H}_2}^{(e)}$ a mayores temperaturas.

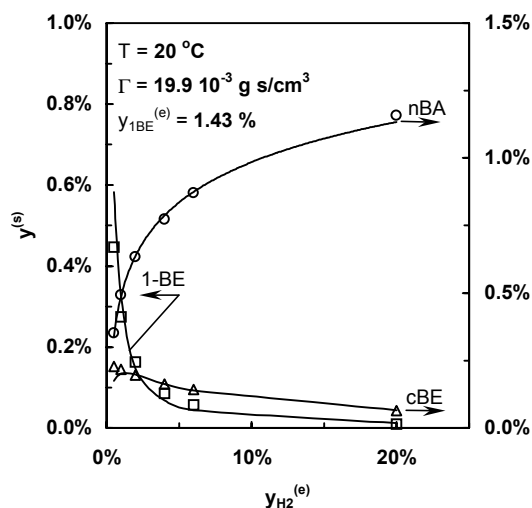
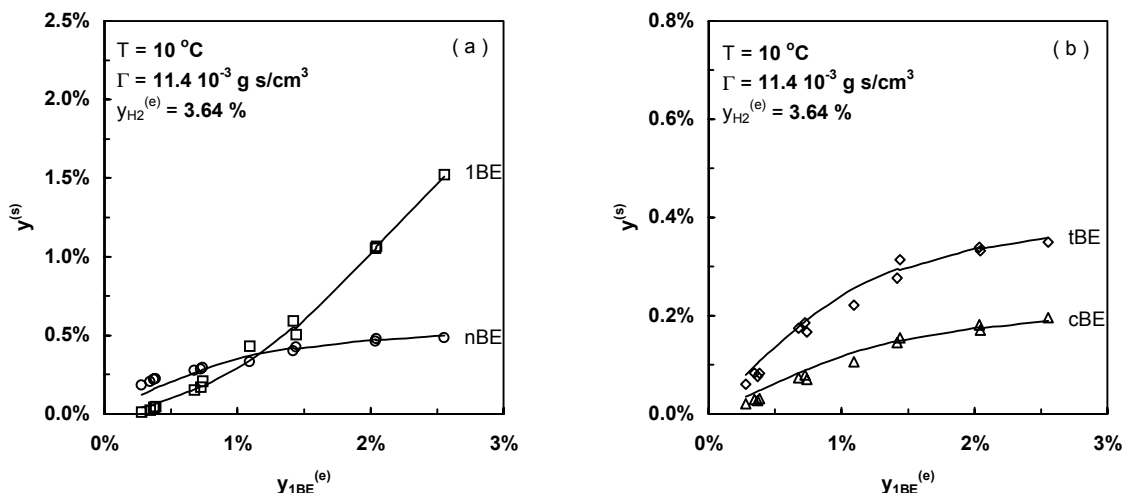


Figura VIII.10. Variación de la fracción molar de 1-buteno, cis 2-buteno y n-butano en función del contenido de H_2 en la alimentación a 20°C .

En las Figuras VIII.11a y VIII.11b se han representado las fracciones molares medidas y predichas por el modelo de las cuatro respuestas frente a variaciones de $y_{1BE}^{(e)}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con la incorporación de estas figuras se completa el reporte de la información experimental recabada en los ensayos a diferentes temperaturas y se puede concluir que se obtuvo un acuerdo satisfactorio entre los datos experimentales y el modelo para la totalidad de las condiciones operativas estudiadas.



Figuras VIII.11a y b. Composición a la salida del reactor en función del contenido de 1-buteno en la alimentación a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

VIII.1.5 EFECTOS DIFUSIONALES EN EL INTERIOR DE LA PASTILLA CATALÍTICA.

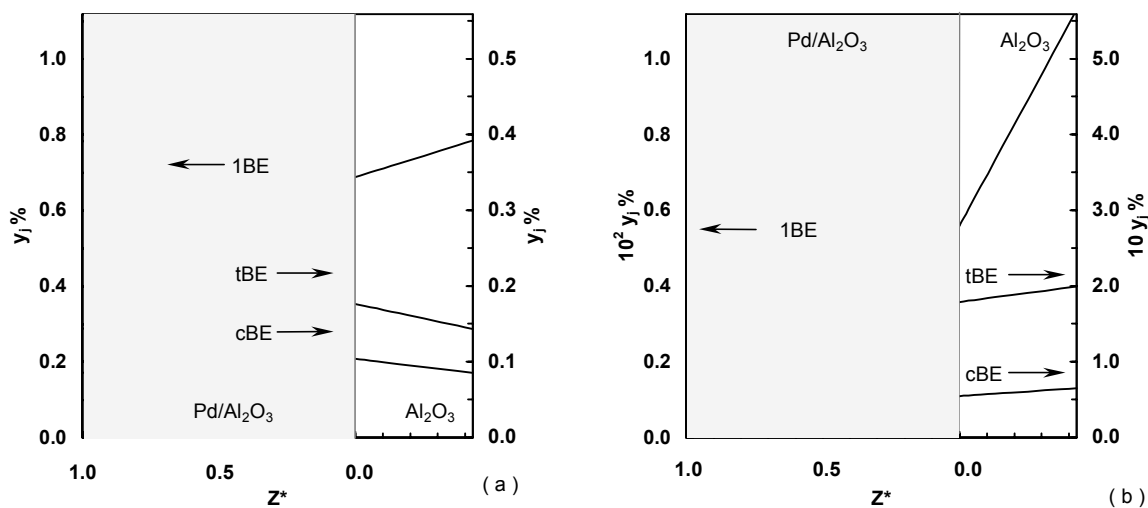
En el análisis de los resultados experimentales expuesto en el Capítulo VI se verificó una apreciable influencia de la velocidad del transporte de materia en el interior del catalizador sobre la velocidad observada de las reacciones químicas.

Por tal motivo, fue necesario desarrollar un modelo de la pastilla catalítica a los fines de resolver los balances de materia en su interior y calcular las velocidades de reacción observadas (*cfr.* VII.2).

Cabe recordar que la molienda de la pastilla esférica de catalizador original, del tipo “ cáscara de huevo ”, dio origen a partículas activas no uniformemente impregnadas. Mediante un procedimiento de normalización de estas partículas reales tridimensionales se definió la geometría de una pastilla hipotética equivalente que permitió la resolución numérica unidimensional de los balances de materia (*cfr.* VII.2.1). En las Figuras VIII.12a y VIII.12b se representan algunos perfiles de concentración en el interior de la pastilla equivalente con flujo unidimensional. Estos perfiles fueron calculados con el conjunto de parámetros cinéticos estimados mediante la regresión de los datos experimentales (ver Tablas VIII.1 y VIII.2).

En las Figuras VIII.12 la abcisa, Z^* , representa la coordenada espacial de la pastilla unidimensional adimensionalizada con el valor del espesor de la capa activa. Los perfiles corresponden a la composición del seno de la fase gaseosa a la salida del reactor para las condiciones operativas especificadas en cada figura. Para una mayor claridad, el n-butano no fue representado en ambas figuras.

En la fracción de pastilla no activa, formada sólo por Al_2O_3 , los perfiles de concentración lineales corresponden a la situación en la cual el único fenómeno existente es el transporte de materia por difusión en el medio poroso.



Figuras VIII.12a y b. Perfiles de concentración en el interior de la tableta equivalente.

Condiciones operativas: (a) $T = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Gamma = 11.0 \cdot 10^{-3}\text{ g/(s cm}^3\text{)}$, $y_{1\text{BE}}^{(e)} = 1.21\%$, $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 3.64\%$,

$$y_{1\text{BE}}^{\text{seno}} = 0.79\%, y_{\text{cBE}}^{\text{seno}} = 0.085\%, y_{\text{tBE}}^{\text{seno}} = 0.14\%.$$

(b) $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Gamma = 19.8 \cdot 10^{-3}\text{ g/(s cm}^3\text{)}$, $y_{1\text{BE}}^{(e)} = 1.44\%$, $y_{\text{H}_2}^{(e)} = 20.0\%$

$$y_{1\text{BE}}^{\text{seno}} = 0.011\%, y_{\text{cBE}}^{\text{seno}} = 0.065\%, y_{\text{tBE}}^{\text{seno}} = 0.20\%.$$

La Figura VIII.12a corresponde a una composición en el seno de la fase gaseosa en la cual se alcanza una producción neta de ambos 2-butenos.

Para la Figura VIII.12b se ha seleccionado una situación experimental en la cual la velocidad de hidrogenación promedio en la cáscara activa es similar para los tres n-butenos. En consecuencia, se observa, un consumo neto de los tres n-butenos en el interior de la partícula.

Se verifica que al aumentar la temperatura de $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ el desarrollo de gradientes de concentración internos adquieren una significación relevante. Por otra parte, cabe mencionar que el H_2 no sufre caídas de concentración internas apreciables en cualquier condición operativa establecida.

A los fines de ilustrar cuantitativamente esta conclusión, se definirá el factor de efectividad del 1-buteno como la relación entre la velocidad de reacción observada del 1-buteno en la pastilla respecto de su velocidad de reacción calculada con la composición del seno de la fase gaseosa. Para los perfiles de la **Figura VIII.12a** y **Figura VIII.12b**, el factor de efectividad del 1-buteno resultó igual a **0.96** y **0.34**, respectivamente.

VIII.1.6 COMPARACIÓN CON RESULTADOS PUBLICADOS EN LA LITERATURA.

En la **Tabla VIII.3** se comparan los resultados cinéticos obtenidos en este trabajo con respecto a los datos reportados en la literatura.

Aunque no hay disponible en la bibliografía un cuerpo de parámetros cinéticos correspondiente al sistema global de reacciones, fue posible recabar en la literatura información cinética puntual que permitió realizar la comparación propuesta.

En la comparación de velocidades de reacción se empleó como medida de la actividad el número de frecuencia de rotación, “turn over number”, definido como

$$\text{T.O.N.} = r \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{ s}} \right] \frac{\text{PM}_{\text{Pd}}}{w \text{ D}}, \quad (\text{VIII.12})$$

siendo: PM_{Pd} el peso molecular del Pd, w la fracción másica de Pd contenida en el catalizador, **0.214 %** en peso, y D la dispersión de la fase metálica, **27 %** (ver **Tabla V.1**).

Los valores del T.O.N. informados en la bibliografía citada en la **Tabla VIII.3** corresponden a velocidades de reacción intrínsecas. Éstos fueron calculados en las condiciones de temperatura, presión y composición especificados en la tercer columna de la **Tabla VIII.3**. En consecuencia, los T.O.N. propios se calcularon mediante los valores de r , Ec. (**VIII.12**), computados con las expresiones cinéticas del modelo “D” (ver **Tabla VII.3**), aplicadas en las condiciones experimentales de referencia, y empleando los valores de los parámetros intrínsecos obtenidos del análisis de regresión (ver **Tablas VIII.1** y **VIII.2**).

Los parámetros que reflejan la incidencia de la temperatura sobre las velocidades de reacción son las energías de activación, E_a , y las entalpías de adsorción, ΔH^{ad} . En la **Tabla VIII.3** también se comparan los valores propios de estos parámetros con los reportados en la bibliografía. En ambos casos, las energías de activación y entalpías de adsorción fueron obtenidos en intervalos de temperatura próximos entre sí.

A partir de los valores de T.O.N, E_a y ΔH^{ad} comparados en la **Tabla VIII.3** se concluye que existe una concordancia razonable entre los valores calculados por otros investigadores y los reportados en esta Tesis.

Tabla VIII.3. Comparación de los resultados cinéticos propios con los publicados en la literatura.

REACCIÓN ESTUDIADA	MATERIAL CATALÍTICO	CONDICIONES EXPERIMENTALES	PARÁMETRO	VALOR INFORMADO	VALOR PROPIO
Hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno	Pd/Al ₂ O ₃ 0.45 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H₂ Orden cero respecto del 1-Buteno	T.O.N.	4.0 s⁻¹ [1]	5.7 s⁻¹
Hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno	Pd/α-Al ₂ O ₃ 0.30 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H₂ 0.92 % 1-Buteno	T.O.N.	6.5 s⁻¹ [2]	5.3 s⁻¹
Hidrogenación e hidro-isomerización de cis 2-buteno	Pd/α-Al ₂ O ₃ 0.30 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H₂ 0.92 % cis 2-Buteno	T.O.N.	2.2 s⁻¹ [2]	3.1 s⁻¹
Hidrogenación e hidro-isomerización de trans 2-buteno	Pd/α-Al ₂ O ₃ 0.30 % Pd D = 26 %	Fase Gaseosa T = 273 K P = 1 atm 4.95 % H₂ 0.92 % trans 2-Buteno	T.O.N.	1.9 s⁻¹ [2]	1.0 s⁻¹
Hidrogenación de n-butenos	Pd/Al ₂ O ₃ Comercial	Fase Gaseosa T = 333 – 413 K P = 1 atm	ΔH _{n-BE} ^{ad}	-3.6 Kcal/mol [3]	-4.0 Kcal/mol
Hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno	Pd/Al ₂ O ₃ 0.37 % Pd D = 44 %	Fase Líquida T = 293 – 373 K P = 20 atm	Ea ^[£]	9 – 10 Kcal/mol [4]	6 – 10 Kcal/mol

Referencias: [1] Hub *et al.* (1988), [2] Goetz *et al.* (1996), [3] Kripylo *et al.* (1975), [4] Boitiaux *et al.* (1985b).

[£] Intervalo de energías de activación correspondiente a las reacciones de hidro-isomerización e hidrogenación de 1-buteno.

CONCLUSIONES.

Se emplearon dos modelos cinéticos para interpretar los resultados de los ensayos de hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno. Uno de ellos postula la adsorción asociativa de H_2 , modelo “A”, y el otro, identificado con “D”, se basa en suponer la adsorción disociativa de H_2 .

Se destaca que mediante sendas formulaciones se obtuvo una representación adecuada de los datos experimentales.

Sin embargo, mediante un análisis estadístico de discriminación fue posible seleccionar el modelo “D” como la mejor de las dos alternativas propuestas. A tal fin se compararon los valores modales de los parámetros optimizados y sus intervalos de confianza, los errores entre los datos experimentales y sus estimaciones predichas por los modelos y la distribución de dichos errores. Cada uno de estos criterios favoreció la formulación “D” en todo el intervalo de temperatura, tiempo espacial y composición de la alimentación abarcado en este estudio cinético.

Del análisis realizado cabe destacar que mediante la distribución de residuos se identificaron las condiciones operativas para las cuales la representación obtenida mediante la alternativa “D” resultó claramente superior. Los residuos correspondientes al modelo “A” evidenciaron amplias y sistemáticas desviaciones particularmente en las condiciones de bajos contenidos de H_2 en la alimentación. Esta metodología permitió explicar las diferencias de estimación entre ambos modelos propuestos en términos de la diferente funcionalidad de las expresiones cinéticas con la concentración de H_2 .

El modelo “D” permite una representación satisfactoriamente precisa del conjunto integral de observaciones experimentales, resultando un error relativo de estimación para el conjunto de las respuestas del **11.17 %**.

Mediante las experiencias realizadas a **-8 °C** fue factible estimar con razonable confiabilidad estadística **7** de los **8** parámetros cinéticos del modelo “D”. En particular, la constante de adsorción global de los 2-butenos evidenció amplios intervalos de confianza. Se concluyó que a los fines de computar con precisión estadística K_{2BE}^{ad} es necesario poner de manifiesto tal parámetro de manera adecuada, recurriendo a experiencias en las cuales la concentración de los 2-butenos sea suficientemente elevada.

Sobre la base experimental recabada en el intervalo **0 – 30 °C** se computaron los valores óptimos de las energías de activación y entalpías de adsorción. La energía de activación correspondiente a la reacción de isomerización cis-trans y las entalpías de adsorción de los 2-butenos y del H_2 resultaron nulas en un sentido estadístico. En otras palabras, estos parámetros resultaron irrelevantes en la minimización de la función objetivo del método de regresión dado el conjunto de datos experimentales disponibles. El resto de las energías de activación y la entalpía de adsorción del 1-buteno fueron estimados con una confiabilidad estadística altamente satisfactoria.

Cabe destacar que la representación del conjunto de datos experimentales obtenidos entre **-8 °C – 30 °C** mediante valores de energías de activación y entalpías de adsorción constantes en todo el

intervalo, es un indicio de que la validez de los mecanismos postulados puede extenderse a mayores temperaturas que las estudiadas en este trabajo.

A los fines de computar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos se incluyó en el modelo empleado en la regresión la resolución numérica de los balances de materia en el interior de la pastilla catalítica. Los gradientes internos de concentración computados confirmaron la existencia de importantes limitaciones difusionales internas en todo el intervalo de condiciones experimentales estudiado.

Se realizó una comparación de los valores propios de números de frecuencia de rotación, energías de activación y entalpías de adsorción con los informados en la bibliografía disponible. Los valores obtenidos en este estudio cinético y los reportados en las fuentes consultados presentan un acuerdo razonable, teniendo en cuenta la variedad de condiciones experimentales investigadas y la diversidad de catalizadores de Pd empleados.

NOMENCLATURA DE LA SEGUNDA PARTE

C	concentración, [mol/cm ³];
D	coeficiente de difusión del modelo de transporte de materia, Ec. (VII.22), [cm ² /s];
<i>D</i>	coeficiente de difusión molecular, [cm ² /s];
Đ	dispersión de la fase metálica;
D_K	coeficiente de difusión Knudsen, [cm ² /s];
d_P	diámetro de las partículas de catalizador molidas, [cm];
d_T	diámetro interno del reactor experimental, [cm];
E_a	energía de activación, [cal/mol];
f	estimación de las fracciones molares experimentales provistas por el modelo de regresión;
f_i	fracción másica de sólido inerte en el lecho catalítico del reactor experimental;
f_v	fracción volumétrica de capa activa en la pastilla de catalizador original;
h	coeficiente de transferencia de energía, [cal/(s cm ² K)];
k	coeficiente cinético de una reacción global, [mol/(g min)];
<i>k</i>	coeficiente cinético de una etapa elemental, [1/s];
K^{ad}	constante de equilibrio de adsorción;
K^{eq}	constante de equilibrio químico;
l	longitud de lecho catalítico no diluido, [cm];
L	arista de la partícula de catalizador cúbica molida, [cm];
L_R	longitud del lecho catalítico, [cm];
M_{cat}	masa de catalizador global — capa activa más núcleo inerte —, [g];
M_s	masa de partículas molidas activas, [g];
N	número de experimentos;
<i>N</i>	flujo de materia en el medio poroso, [mol/(cm ² s)];
r_i	velocidad de la i-ésima reacción global por unidad de masa de capa activa, [mol/(g s)];
r_j	velocidad de producción del componente “ j ” por unidad de masa de capa activa, [mol/(g s)];
R	número de respuestas experimentales;
<i>R</i>	error relativo porcentual conjunto de las estimaciones de los datos experimentales, Ec.(VIII.5);
R_j	error relativo porcentual global de la j-ésima respuesta, Ec.(VIII.6)
R_{j,n}	error relativo porcentual de la j-ésima respuesta en el n-ésimo experimento, Ec.(VIII.7)
S	función objetivo del método de regresión;
S_P	área de la superficie externa de una pastilla uniformemente impregnada con Pd, [cm ²];
S_X	área de la superficie de transporte de materia en la partícula de catalizador molida, [cm ²];
t	espesor de la zona inerte de la partícula de catalizador unidimensional equivalente, [cm];
T	espesor de la zona inerte de la partícula de catalizador cúbica molida, [cm];
T	temperatura, [K];
T.O.N.	número de frecuencia de rotación, [1/s];
v	velocidad de reacción de una etapa elemental por unidad de masa de capa activa, [mol/(g s)];
V_P	volumen de una pastilla uniformemente impregnada con Pd, [cm ³];
V_S	volumen de capa activa en la pastilla de catalizador, [cm ³];
V_{TS}	volumen total de capa activa contenida en el lecho catalítico, [cm ³];

w	fracción másica de Pd contenida en el catalizador;
y	fracción molar intrínseca;
$y^{(e)}$	fracción molar medida a la entrada del reactor experimental;
$y^{(s)}$	fracción molar medida a la salida del reactor experimental;
z	coordenada axial, [cm].

Letras Griegas

ΔH^{ad}	entalpía de adsorción, [cal/mol];
ΔH_r	cambio entálpico de reacción, [cal/mol];
δ	espesor de capa activa de la partícula de catalizador unidimensional equivalente, [cm];
Δ	espesor de capa activa de la pastilla de catalizador original, [cm];
ε_l	porosidad del lecho relleno;
ε_p	porosidad de la pastilla de catalizador;
Γ	tiempo espacial: relación entre la masa de catalizador global y el caudal volumétrico, [(g s)/cm ³];
λ	coeficiente de conductividad térmica, [cal/(s cm K)];
κ	coeficiente de transporte de materia, [cm/s];
ρ_{cat}	densidad aparente del catalizador, [g/cm ³];
τ	tortuosidad del medio poroso;
$\underline{\theta}$	vector de parámetros del modelo de regresión;
$\hat{\underline{\theta}}$	vector de parámetros óptimos del modelo de regresión;
Υ	matriz de residuos de los datos experimentales, Ec. (VIII.1).

Sub y Supra-índices.

1BE	1-buteno;
2BE	cis y trans 2-buteno en conjunto;
cBE	cis 2-buteno;
ef	valores efectivos de los parámetros de transporte;
HC	indica un hidrocarburo genérico;
nBA	n-butano;
nBE	n-butenos;
seno	propiedad correspondiente al seno de la fase gaseosa;
tBE	trans 2-buteno.

CONCLUSIONES GENERALES.

PERSPECTIVAS DE TRABAJO FUTURO.

El objeto de estudio propuesto es el funcionamiento de los reactores empleados en la hidrogenación catalítica selectiva de 1,3-butadieno y 1-butino en cortes de C_4 's a los fines de obtener corrientes de 1-buteno de alta pureza.

En esta Tesis se avanzó en los siguientes objetivos centrales de dicho estudio: el desarrollo de un modelo matemático de la unidad industrial de purificación de 1-buteno y la simulación computacional de la misma, Primera Parte, y en el estudio cinético del sistema reactivo involucrado, Segunda Parte. Ambos objetivos se originaron en la escasa información disponible en la literatura para el fin declarado.

Se considera que los resultados obtenidos constituyen un progreso en el conocimiento de este tipo de sistemas.

A continuación se expondrán las conclusiones más relevantes de cada una las Partes de esta Tesis y las perspectivas sobre la continuación de esta investigación.

SIMULACIÓN DE UNA UNIDAD INDUSTRIAL DE PURIFICACIÓN DE 1-BUTENO.

Se analizó el funcionamiento de un reactor industrial de hidrogenación selectiva de 1-butino y 1,3-butadieno en un corte de C_4 's rico en 1-buteno. El objetivo tecnológico consiste en disminuir el contenido de 1-butino y 1,3-butadieno a niveles de trazas, minimizando la pérdida de 1-buteno.

El análisis de la performance del reactor se centró en la selectividad del proceso, incluyéndose también otros aspectos operativos y de diseño.

A tal fin se desarrolló un modelo numérico del reactor industrial que consiste de un lecho catalítico fijo con flujo de líquido y vapor en cocorriente descendente. Esta tarea constituyó uno de los objetivos centrales, por cuanto no se dispone en la literatura de un modelo aplicado específicamente al sistema estudiado.

El modelo del reactor fue dotado de información cinética obtenida de ensayos de hidrogenación de 1,3-butadieno, en presencia de 1-buteno, en fase líquida, empleando tres catalizadores comerciales tipo “

cáscara de huevo ". Los parámetros cinéticos efectivos propios del 1-butino fueron evaluados a partir de ensayos de hidrogenación del mismo en fase líquida informados en bibliografía. La información cinética obtenida de la literatura y de datos experimentales propios reveló características esenciales de la selectividad y actividad del sistema reactivo, comunes a los tres catalizadores. Por un lado, el Pd adsorbe preferencialmente a los hidrocarburos insaturados siguiendo el orden: 1-butino, 1,3-butadieno, 1-butenio, resultando la relación de constantes de adsorción, en la misma secuencia, $10^4 : 10^2 : 1$. Se observó que el 1-butino reacciona en orden cero respecto de sí mismo hasta muy bajas concentraciones y con una velocidad mucho menor que el resto de los hidrocarburos insaturados. En consecuencia, su hidrogenación resulta completamente selectiva. Debido a la necesidad de convertir al 1,3-butadieno hasta contenidos del orden de decenas de ppm, y a la elevada concentración de 1-butenio en la mezcla reactiva, la hidrogenación de la diolefina no es satisfactoriamente selectiva.

Con base en datos operativos y de diseño de una unidad comercial actualmente en funcionamiento, se caracterizaron los aspectos fluidodinámicos del reactor. El sistema se representó mediante el patrón de flujo " trickle ". Se juzgó razonable emplear la hipótesis de Flujo Pistón para ambas fases fluidas y adoptar una eficiencia de mojado total.

Se concluyó que el sistema admite una aproximación pseudo-binaria ideal a la mezcla multicomponente, la cual consiste en considerar que los fluidos están compuestos por una mezcla de H_2 y de un pseudo-componente formado por el conjunto de los C_4 's.

Esta aproximación permitió justificar la ausencia de gradientes de concentración en la película de vapor de la interfase líquido-vapor. Además, condujo a expresiones sencillas para calcular los flujos de materia en la película líquida de la interfase líquido-vapor, los cuales se computaron como el producto la respectiva fracción molar en el seno de la fase vapor por el flujo molar total. A partir de la inspección de las características del sistema, se concluyó que el cálculo de los flujos a través de la interfase líquido-sólido mediante expresiones del tipo de la Ley de Fick, es una aproximación razonablemente precisa.

Mediante la aplicación de las observaciones mencionadas en el párrafo anterior se desarrolló una formulación simplificada, cuyos resultados fueron comparados con los obtenidos mediante un modelo, inicialmente desarrollado en el cual el transporte de materia multicomponente a través de las tres resistencias fue representado mediante la teoría de Maxwell-Stefan. Se concluyó que el modelo simplificado puede ser empleado sin pérdida apreciable de precisión. En adición, el modelo simplificado provee una mayor claridad conceptual y requiere un esfuerzo de cálculo apreciablemente menor.

Otros resultados importantes, inherentes a la tarea de modelado, son los siguientes. A partir de la magnitud del perfil de temperatura calculado mediante la resolución del balance de energía, se concluyó que la operación del reactor puede ser considerada isotérmica. En adición, es razonable suponer equilibrio térmico entre las fases presentes.

Los resultados recabados demuestran que para un reactor en funcionamiento el caudal de alimentación de H_2 es la variable operativa de mayor relevancia a los fines de obtener la mayor pureza con niveles aceptables de selectividad. En condiciones adecuadas, el contenido de H_2 a la salida del reactor debe ser del orden del contenido de impurezas en el efluente.

Un resultado característico de la operación de un reactor cuyo caudal de alimentación de H_2 se encuentre en niveles adecuados, es el agotamiento de la fase vapor. A la temperatura y presión de operación los C_4 's se encuentran en fase líquida, siendo el H_2 el responsable de sustentar la presencia de la fase vapor. En consecuencia, el consumo de H_2 en las reacciones de hidrogenación a lo largo del reactor, puede ocasionar que el contenido global del mismo no sea suficiente para dar lugar a la existencia de fase vapor. En la mayoría de las situaciones de análisis planteadas, la especificación de pureza se alcanza en presencia de líquido como una única fase fluida.

La especificación de pureza afecta de manera relevante la selectividad del proceso. En una unidad adecuadamente diseñada, al disminuir la tolerancia desde **1000** hasta **10 ppm** la pérdida de 1-buteno aumentan desde un **10 %** hasta un **45 %**. Este severo aumento de las pérdidas de 1-buteno se debe a la disminución de la selectividad al exigir un menor contenido de 1,3-butadieno, ocasionada por la menor capacidad de la diolefina de inhibir las reacciones del 1-buteno.

El cambio del contenido de 1-butino y 1,3-butadieno en la alimentación provoca notables variaciones en la selectividad y masa de catalizador. Un aumento de la concentración de 1-butino, permaneciendo constante la alimentación de 1,3-butadieno, no deteriora la selectividad aunque exige un significativo incremento de la masa de catalizador. Este resultado se debe a que la hidrogenación de 1-butino es completamente selectiva aunque procede con velocidades de reacción muy bajas. Por el contrario, para una concentración de impurezas en la alimentación constante, un aumento del contenido de 1,3-butadieno relativo al de 1-butino de **0.1** a **4** implica elevar la pérdida de 1-buteno desde un **10 %** a un **30 %**.

En cuanto a la influencia de la selectividad del catalizador se concluye que, para los catalizadores examinados, ambas reacciones de consumo del 1-buteno, hidrogenación e hidro-isomerización, prestan contribuciones relevantes.

La incidencia sobre la selectividad de la presión, y de las limitaciones difusionales en las interfaces líquido-vapor y líquido-sólido, resulta despreciable dentro de un amplio intervalo de velocidades superficiales. Este resultado permitió obtener expresiones analíticas sencillas para la predicción de la pérdida de 1-buteno y del caudal de alimentación de H_2 frente a variaciones de la composición de la carga, especificación de pureza, y actividad del catalizador.

Se concluye que el modelo matemático presentado retiene los efectos de mayor relevancia que afectan el comportamiento de unidades industriales de hidrogenación selectiva de C_4 's.

No obstante, la disposición de una información cinética más confiable y de mejor calidad permitirá ampliar algunas conclusiones alcanzadas y profundizar el análisis realizado. En efecto, en primer lugar será necesario validar un modelo cinético sobre una base experimental que incluya todos los hidrocarburos presentes incorporando ensayos a diferentes temperaturas y variando la presión de H_2 . A partir de los resultados de los ensayos de hidrogenación de 1-buteno en fase gaseosa, informados en la Segunda Parte de esta Tesis, se prevé que será necesario evaluar la incidencias de las resistencias difusionales internas, de manera tal de determinar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos. La incorporación de éstos al simulador permitirá establecer de una manera precisa la influencia de las

restricciones difusionales internas sobre la selectividad operativa en la unidad industrial. Contando con valores de energías de activación y entalpías de adsorción, se estará en condiciones de llevar a cabo una simulación no isotérmica para estudiar la repercusión de la variación de la temperatura de operación, específicamente sobre la masa de catalizador requerida.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN E HIDRO-ISOMERIZACIÓN DE 1-BUTENO.

En una primera etapa de la investigación del esquema global de reacciones ocurrientes en un sistema de hidrotratamiento selectivo de cortes de C_4 's, se estudió la hidrogenación e hidro-isomerización de 1-buteno sobre un catalizador comercial, tipo " cáscara de huevo ", de Pd/Al_2O_3 en fase gaseosa a presión atmosférica.

Empleando un reactor integral, se investigó el sistema en un amplio rango de composición de la alimentación, tiempo espacial y temperatura.

El equipo y procedimiento experimental diseñados resultaron adecuados a los fines propuestos. En virtud del amplio intervalo de condiciones operativas investigadas, se logró llevar a cabo exitosamente un trabajo de discriminación entre dos modelos cinéticos propuestos, y poner de manifiesto la mayoría de sus parámetros.

Se compararon dos modelos cinéticos derivados de sendos mecanismos catalíticos propuestos, basados en la hipótesis de adsorción asociativa y disociativa de H_2 . El modelo que postula la adsorción disociativa de H_2 predice estimaciones más precisas de la composición experimental, particularmente para bajos contenidos de H_2 .

El mecanismo elegido es relativamente sencillo por cuanto permite explicar el desarrollo de todas las reacciones a partir de sólo dos radicales alquílicos. Otras características del mismo son la adsorción no competitiva entre el H_2 y los hidrocarburos y la proposición de dos rutas independientes para la hidrogenación de 1-buteno.

El modelo seleccionado reprodujo con satisfactoria precisión el comportamiento experimental. Las estimaciones óptimas de sus parámetros cinéticos intrínsecos evidencian una buena confiabilidad estadística. Se remarcarán a continuación las principales características cuantitativas del sistema estudiado.

Las velocidades de hidrogenación del 1-buteno, cis y trans 2-buteno, en la condición cinética de primer orden respecto de sus propias concentraciones, guardan entre sí las siguientes proporciones aproximadas: **15 : 2.5 : 1**, respectivamente. Las velocidades de hidrogenación e hidro-isomerización del 1-buteno son similares. La fuerza de adsorción de los reactivos, a **-8 °C**, evidenció el siguiente orden $K_{IBE}^{ad} > K_{2BE}^{ad} > K_{H_2}^{ad} \cong \mathbf{250 : 15 : 1}$. Las energías de activación de la hidrogenación e hidro-isomerización de los tres n-butenos exhiben valores moderados y similares entre sí en el rango, (**8 – 10**) $\mathbf{10^3}$ cal/mol.

Se verificó el desarrollo de importantes gradientes de concentración en el interior del catalizador. Por tal motivo, a los fines de computar los valores intrínsecos de los parámetros cinéticos, se incluyó el

tratamiento de las limitaciones difusionales internas en el modelo de regresión.

A partir de los resultados obtenidos, se estima que esta contribución presenta un claro avance sobre las investigaciones del tema informadas en la literatura.

Se prevé seguir avanzando en el conocimiento cinético del sistema de reacciones involucrado en la hidrogenación selectiva de C_4 's.

A tal fin, la principal tarea pendiente es la de incluir el 1-butino y el 1,3-butadieno de manera tal de completar el esquema de reacciones del sistema de hidrogenación selectiva.

Será necesario llevar a cabo experiencias partiendo de 2-butenos puros de manera tal de estimar sus constantes de adsorción y el coeficiente cinético de isomerización cis-trans, así como también sus correspondientes entalpías de adsorción y energías de activación. La exploración de un rango más amplio de temperatura permitiría estimar la entalpía de adsorción del H_2 .

Debe tenerse en cuenta la posibilidad de proseguir el estudio cinético en condiciones operativas más cercanas a las propias de una unidad comercial, es decir trabajar con los hidrocarburos en fase líquida, presiones en el orden de **10 atm**, y extender el rango de temperatura a valores mayores que los alcanzados en esta Tesis, $\cong 60 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson**, J. R.: "Structure of Metallic Catalysts". Academic Press, London – UK (**1975**).
- Anderson**, J. R. & K. C. Pratt: "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts". Academic Press, Sydney – Australia (**1985**).
- Aris**, R.: "On Shape Factors for Irregular Particles. I: the Steady State Problem of Diffusion and Reaction". *Chem. Engng. Sci.*; **6**, 252 (**1957**).
- Bard**, Y. & L. Lapidus: "Kinetics Analysis by Digital Parameter Estimation". *Catalysis Reviews*; **2**, 67 (**1968**).
- Bauer**, R. & E. U. Schlünder: "Effective Radial Thermal Conductivity of Packings in Gas Flow. Part II: Thermal Conductivity of Packing Fraction without Gas Flow". *International Chemical Engineering*; **18**, 189 (**1978**).
- Blok**, J. R. & A. A. H. Drinkenburg: "Hydrodynamic Properties of Pulses in Two-Phase Downflow Operated Packed Columns". *Chem. Eng. J.*; **25**, 89 (**1982**).
- Boitiaux**, J-P; J. Cosyns; & S. Vasudevan: "Hydrogenation of Highly Unsaturated Hydrocarbons over Highly Dispersed Palladium Catalyst. Part I: Behaviour of Small Metal Particles". *Appl. Catal.*; **6**, 41 (**1983**).
- Boitiaux**, J-P; J. Cosyns; M. L. Derrien & G. Leger: "Newest Hydrogenation Catalysts". *Hydrocarbon Processing*; **64**, 51 (**1985a**).
- Boitiaux**, J-P; J. Cosyns; M. L. Derrien & G. Leger: "Proper Design of Butadiene Selective Hydrogenation Process for Maximum 1-Butene Yield by Using Comprehensive Kinetic Modeling". *AIChE Spring National Meeting*; Trabajo 1453; Houston – USA (**1985b**).
- Boitiaux**, J-P; J. Cosyns; M. L. Derrien & G. Leger: "Liquid Phase Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Palladium, Platinum and Rhodium Catalysts. Part I: Kinetic Study of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Hydrogenation on Platinum". *Appl. Catal.*; **32**, 145 (**1987a**).
- Boitiaux**, J-P; J. Cosyns & E. Robert: "Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons in Liquid Phase on Palladium, Platinum and Rhodium. III. Quantitative Selectivity Ranking of Platinum, Palladium and Rhodium in the Hydrogenation of 1-Butene, 1,3-Butadiene and 1-Butyne Using a Single Reaction Scheme". *Appl. Catal.*; **35**, 193 (**1987b**).
- Bond**, G. C.; G. Webb; P. B. Wells & J. M. Winterbottom: "Patterns of Behavior in Catalysis by Metals". *J. Catalysis*; **1**, 74 (**1962**).
- Bond**, G. C. & P. B. Wells: "The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts". *Advan. Catalysis*; **15**, 91 (**1963**).
- Bond**, G. C.; G. Webb; P. B. Wells & J. M. Winterbottom: "The Hydrogenation of Alkadienes. Part I. The Hydrogenation of Buta-1,3-diene Catalysed by the Noble Group VIII Metals". *Journal of the Chemical Society*; 3218 (**1965**).
- Bos**, A. N.; E. S. Bootsma; F. Foeth; H. W. J. Sylvester & K. R. Westerterp: "A Kinetic Study of the Hydrogenation of Ethyne and Ethene on a Commercial Pd/Al₂O₃ Catalyst". *Chem. Eng. Proc.*; **32**, 53 (**1993**).
- Bos**, A. N. & K. R. Westerterp: "Mechanism and Kinetics of the Selective Hydrogenation of Ethyne and Ethene". *Chem. Eng. Proc.*; **32**, 1 (**1993**).
- Boudart**, M. & H. S. Hwang: "Solubility of Hydrogen in Small Particles of Palladium". *J. Catalysis*; **39**, 44 (**1975**).

- Boudart**, M. & G. Djéga-Mariadassou: " Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions ". *Physical Chemistry: Science and Engineering*. Editores: J. M. Prausnitz & L. Brewer. Princeton University Press, New Jersey – USA (1984).
- Burke**, A. L.; T. A. Duever & A. Penlidis: " Model Discrimination via Designed Experiments: Discriminating Between the Terminal and Penultimate Models Based on Triad Fraction Data ". *Macromol. Theory Sim.*; **3**, 1005 (1994).
- Buzzi-Ferraris**, G.: " Planning of Experiments and Kinetic Analysis ". *Catalysis Today*; **52**, 125 (1999).
- Chang**, J-R. & C-H. Cheng: " Catalytic Properties of Eggshell Pd/ δ -Al₂O₃ Catalyst for Isoprene-Selective Hydrogenation: Effects of Water Poisoning ". *Ind. Eng. Chem. Res.*; **36**, 4094 (1997).
- Charpentier**, J. C. & M. Favier: " Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons ". *AIChE J.*; **21**, 1213 (1975).
- Compton**, R. G.: " Kinetic Models of Catalytic Reactions ". *Comprehensive Chemical Kinetics*; **32**. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – The Netherlands (1991).
- Decker**, S. & A. Frennet: " Thermodynamic Parameters of H₂ Adsorption Criteria to Characterize Silica-Supported Palladium Catalyst ". *Catal. Lett.*; **46**, 145 (1997).
- Derrien**, M. L.: " Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking ". *Stud. Surf. Sci. Catal.*; **27**, 613. Editor: L. Cervený. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – The Netherlands (1986).
- Dhingra**, S. C.; D. J. Gunn & P. V. Narayanan: " The Analysis of Heat Transfer in Fixed Beds of Particles at Low and Intermediate Reynolds Numbers ". *Int. J. Heat Mass Transfer*; **27**, 2377 (1984).
- Ergun**, S.: " Fluid Flow Through Packed Columns ". *Chem. Eng. Prog.*; **48**, 89 (1952).
- Farina**, I. H.; O. A. Ferretti & G. F. Barreto: " Introducción al Diseño de Reactores Químicos ". 1ª Edición. Editorial EUDEBA, Buenos Aires – Argentina (1986).
- Friedman**, S. P. & N. A. Seaton: " A Corrected Tortuosity Factor for the Network Calculation of Diffusion Coefficients ". *Chem. Engng. Sci.*; **50**, 897 (1995).
- Froment**, G. F. & L. H. Hosten: " Catalytic Kinetics: Modelling ". *Catalysis – Science and Technology*; **2**, 97 (1981).
- Froment**, G. F. & K. B. Bischoff: " Chemical Reactor Analysis and Design ". 2ª Edición. *Wiley Series in Chemical Engineering*. John Wiley & Sons Inc., New York – Usa (1990).
- Fukushima**, S. & K. Kusaka: " Interfacial Area and Boundary of Hydrodynamics Flow Region in Packed Column with Cocurrent Downward Flow ". *J. Chem. Eng. Japan*; **10**, 461 (1977a).
- Fukushima**, S. & K. Kusaka: " Liquid-Phase Volumetric Mass Transfer Coefficient and Boundary of Hydrodynamics Flow Region in Packed Column with Cocurrent Downward Flow ". *J. Chem. Eng. Japan*; **10**, 468 (1977b).
- Gianetto**, A. & V. Specchia: " Trickle-Bed Reactors: State of Art and Perspectives ". *Chem. Engng. Sci.*; **47**, 3197 (1992).
- Goetz**, J; D. Yu. Murzin & R. A. Touroude: " Kinetic Aspects of Selectivity and Stereoselectivity for the Hydrogenation of Buta-1,3-diene over a Palladium Catalyst ". *Ind. Eng. Chem. Res.*; **35**, 703 (1996).
- Goetz**, J; R. Touroude & D. Yu. Murzin: " Kinetics of Buta-1,3-diene Hydrogenation over 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ Catalyst ". *Chem. Eng. Technol.*; **20**, 138 (1997).
- Graboski**, M & T. Daubert: " A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing Hydrogen ". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*; **18**, 300 (1979).
- Herskowitz**, M. & J. M. Smith: " Trickle-Bed Reactors: A Review ". *AIChE J.*; **29**, 1 (1983).

- Hightower**, J. W.; B. Furlong; A. Sárkány & L. Gucci: " 1,3-Butadiene Hydrogenation in 1-Butene over Alumina Supported Pd-Ag Catalysts ". *New Frontiers in Catalysis*; 2305. Editor: L. Gucci. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest – Hungary. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – The Netherlands (**1993**).
- Hoffman**, H. P.: " Multiphase Catalytic Packed-Bed Reactors ". *Catal. Rev. – Sci. Eng.*; **17**, 71 (**1978**).
- Hub**, S. & R. Toroude: " Mechanism of Catalytic Hydrogenation of But-1-yne on Palladium ". *J. Catalysis*; **114**, 411 (**1988**).
- Hub**, S.; L. Hilaire & R. Toroude: " Hydrogenation of But-1-yne and But-1-ene on Palladium Catalysts. Particle Size Effect ". *Appl. Catal.*; **36**, 307 (**1988**).
- Ide**, Y.: " The Mechanism of Catalytic Hydrogenation of Butenes over an α -Al₂O₃-Supported Nickel Catalyst ". *International Chemical Engineering*; **13**, 337 (**1973**).
- Jackson**, R.: " Transport in Porous Catalysts ". *Chemical Engineering Monographs*; **4**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – The Netherlands (**1977**).
- Keil**, F. J.: " Diffusion and Reaction in Porous Networks ". *Catalysis Today*; **53**, 245 (**1999**).
- Khadilkar**, M. R; P. L. Mills & M. P. Dudukovic.: " Trickle-Bed Reactor Models for Systems with a Volatile Liquid Phase ". *Chem. Engn. Sci.*; **54**, 2421 (**1999**).
- Kiperman**, S. L.: " Some Problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis ". *Stud. Surf. Sci. Catal.*; **27**, 1. Editor: L. Cervený. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam – Holanda (**1986**).
- Kripylo**, P.; F. Turek; K-D. Hempe & H. Kirmse: " Kinetik und Mechanismus der Hydrierung von 1,3-Dienen in Gegenwart von Pd-Katalysatoren II. Mitteilung: Kinetische Untersuchungen zur Selektivhydrierung von Cyclopentadien, Butadien-(1,3) und Isopren ". *Chem. Techn.*; **27**, 675 (**1975**).
- Krishna**, R. & J. A. Wesselingh: " The Maxwell-Stefan Approach to Mass Transfer ". *Chem. Engng. Sci.*; **52**, 861 (**1997**).
- Larkins**, R. P.; R. R. White & D. W. Jeffrey: " Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds ". *AIChE J.*; **7**, 231 (**1961**).
- Levenspiel**, O.: " Ingeniería de las Reacciones Químicas ". 2^{da} Edición. Editorial Reverté S. A., Barcelona – España (**1988**).
- Levins**, D. M. & J. R. Glastonbury: " Applications of Kolmogoroff's Theory to Particle-Liquid Mass Transfer in Agitated Vessels ". *Chem. Engng. Sci.*; **27**, 537 (**1972**).
- Martínez**, O. M.; M. C. Casanella & A. L. Cukierman: " Three-Phase Fixed Bed Catalytic Reactors: Application to Hydrotreatment Processes ". *Trends in Chem. Engineering*; **2**, 393 (**1994**).
- Mascazzini**, N. O.; G. D. Mazza & G. F. Barreto: " Resolución Numérica de Modelos de Procesos Representados por Sistemas de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias ". *Rev. Petroqca.*; **43**, 2263 (**1988**).
- Miller**, D. J. & H. H. Lee: " Shape Normalization of Catalyst Pellet ". *Chem. Engng. Sci.*; **38**, 363 (**1983**).
- Mills**, P. L. & M. P. Dudukovic: " Evaluation of Liquid-Solid Contacting in Trickle-Bed Reactors by Tracer Methods ". *AIChE J.*; **27**, 894 (**1981**).
- Mills**, P. L.; P. A. Ramachandran & R. V. Chaudhari: " Multiphase Reaction Engineering for Fine Chemicals and Pharmaceuticals ". *Rev. Chem. Eng.*; **8**, 1 (**1992**).
- Miura**, H.; M. Terasaka; K. Oki & T. Matsuda: " Preparation of Egg-Shell Type Pd-Ag and Pd-Au Catalyst by Selective Deposition and Hydrogenation of 1,3-Butadiene ". *New Frontiers in Catalysis*; 2379. Editor: L. Gucci. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest – Hungary. Elsevier Science Publishers

- B. V., Amsterdam – The Netherlands (**1993**).
- Morbidelli**, M. & A. Varma: “ On Shape Normalization for Non-Uniformly Active Catalyst Pellets-II “. *Chem. Engng. Sci.*; **38**, 297 (**1983**).
- Ouchaib**, T.; J. Massardier & A. Renouprez: “ Competitive Hydrogenation of Butadiene and Butene on Palladium and Platinum Catalysts “. *J. Catalysis*; **119**, 517 (**1989**).
- Press**, W. H; S. A. Teukolsky; W. T. Vetterling & B. P. Flannery: “ Numerical Recipes in Fortran. The Art of Scientific Computing “. 2^{da} Edición. Cambridge University Press, New York – USA (**1992**).
- Ramachandran**, P. A. & R. V. Chaudhari: “ Three-Phase Catalytic Reactors “. *Topics in Chemical Engineering*; **2**. Editor: R. Hughes. Gordon and Breach Science Publishers, London – Great Britain (**1983**).
- Rao**, V. G.; M. S. Ananth & Y. B. G. Varma: “ Hydrodynamics of Two-Phase Cocurrent Downflow Through Packed Beds II. Experimental and Correlations “. *AIChE J.*; **29**, 473 (**1983**).
- Rao**, V. G. & A. A. H. Drinkenburg: “ Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Gas-Liquid Downflow “. *AIChE J.*; **31**, 1059 (**1985**).
- Reid**, R. C.; J. M. Prausnitz & B. C. Poling: “ The Properties of Gases & Liquids “. 4^{ta} Edición. McGraw-Hill Inc., New York – USA (**1987**).
- Reinig**, D.; D. Hönicke & J. Gaube: “ Untersuchungen über den Einfluß des Stofftransportes auf die Selektivität der Hydrierung von konjugierten Diolefinen zu Monoolefinen “. *Chem. Ing. Tech.*, **63**, 839 (**1991**).
- Saroha**, A. K. & K. D. P. Nigam: “ Trickle Bed Reactors “. *Rev. Chem. Eng.*; **12**, 207 (**1996**).
- Satter**, V. E. & O. Levenspiel: “ Two-Phase Flow in Packed Beds “. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; **5**, 86 (**1966**).
- Satterfield**, C. N.: “ Trickle-Bed Reactors “. *AIChE J.*; **21**, 209 (**1975**).
- Sie**, S. T. & R. Krishna: “ Process Development and Scale Up: III. Scale-Up and Scale-Down of Trickle Bed Processes “. *Rev. Chem. Eng.*; **14**, 3 (**1998**).
- Specchia**, V. & G. Baldi: “ Pressure Drop and Liquid Holdup for Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds “. *Chem. Engng. Sci.*; **32**, 515 (**1977**).
- Stewart**, W. E.; M. Caracotsios & J. P. Sørensen: “ Parameter Estimation from Multiresponse Data “. *AIChE J.*; **38**, 641 (**1992**).
- Stewart**, W. E.; Y. Shon & G. E. P. Box: “ Discrimination and Goodness of Fit of Multiresponse Mechanistic Models “. *AIChE J.*; **44**, 1404 (**1998a**).
- Tan**, C. S. & J. M. Smith: “ Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors “. *Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*; **11**, 59, (**1981**).
- Uygur**, H.; S. Atalay & T. Savaşçı: “ Kinetics of Liquid Phase Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in C₃ Streams “. *J. of Chemical Engineering of Japan*; **31**, 178 (**1998**).
- Van Den Bleek**, C. M.; K. Van Der Wiele & P. J. Van Den Berg: “ The Effect of Dilution on the Degree of Conversion in Fixed Bed Catalytic Reactors “. *Chem. Engng. Sci.*; **24**, 681 (**1969**).
- Vasudevan**, S.: “ Obtention et Études de Catalyseurs Palladium Supporté a Dispersions Elevées. Propriétés Particulières et Comportement en Hydrogenation d'Hydrocarbures Olefiniques, Diolefiniques et Acetyleniques “. *Tesis Doctoral*, Ecole Supérieure du Petrole et des Moteurs; Paris – Francia (**1982**).
- Vergel**, C.; J. P. Euzen; P. Trambouze & J. P. Wauquier: “ Two-Phase Catalytic Reactor, Influence of Hydrodynamics on Selectivity “. *Chem. Engng. Sci.*; **50**, 3303 (**1995**).

- Villadsen**, J. & M. Michelsen: "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation". *Prentice-Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences*. Editor: N. R. Amundson. Prentice-Hall Inc., New Jersey – USA (**1978**).
- Wang**, J. B. & A. Varma: "Effectiveness Factors for Pellets with Step-Distribution of Catalyst ". *Chem. Engng. Sci.*; **33**, 1549 (**1978**).
- Wang**, J. B. & A. Varma: "On Shape Normalization for Non-Uniformly Active Catalyst Pellets ". *Chem. Engng. Sci.*; **35**, 613 (**1980**).
- Webb**, G.: "Hydrogenation of Alkenes and Alkynes and Related Reactions Catalysed by Metals and Metals Complexes ". *Catalysis*; **2**, 145 (**1980**).
- Weimer**, C.; D. Reinig; S. Göbel, H. Arnold & J. Gaube: "Kinetic Studies of Selective Hydrogenation of 1,3-Cyclo-Octadiene and 1,3-Butadiene ". *Proceeding DGMK Conference*; Kassel – Germany (**1993**).
- Weisz**, P. B. & J. S. Hicks: "The Behaviour of Porous Catalyst Particles in View of Internal Mass and Heat Diffusion Effects ". *Chem. Engng. Sci.*; **17**, 265 (**1962**).
- Whitaker**, S.: "The Method of Volume Averaging ". *Theory and Applications of Transport in Porous Media*; **13**. Editor: J. Bear. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht – The Netherlands (**1999**).
- Zhang**, T. B. & N. A. Seaton: "Prediction of the Effective Diffusivity in Pore Networks Close to a Percolation Threshold ". *AIChE J.*; **38**, 1816 (**1992**).
- Zhukova**, T. B.; V. N. Pisarenko & V. V. Kafarov: "Modeling and Design of Industrial Reactors with a Stationary Bed of Catalyst and Two-Phase Gas-Liquid Flow — A Review ". *International Chemical. Engineering*; **30**, 57 (**1990**).